

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Modificação de superfícies e imobilização de  
nanopartículas semicondutoras para o desenvolvimento de  
novos materiais fotocatalíticos**

Inês do Vale Ferreira

**Mestrado em Química**  
Especialização em Química

Dissertação orientada por:

Doutora Virgínia C. Ferreira

Doutora Olinda C. Monteiro

2020



## **Dedicatória e agradecimentos**

Começo por agradecer do fundo do meu coração à Doutora Virgínia e à Doutora Olinda, por me terem acolhido tão bem no seu laboratório há mais de três anos. Obrigada por toda a compreensão e paciência. Por todo a preocupação comigo e com a minha família. Sinto que cresci bastante, tanto em conhecimento científico como enquanto pessoa, graças às duas. Foi um período muito difícil para mim, mas foi facilitado com o apoio que me deram. Foi um gosto ter tido a oportunidade de realizar a minha dissertação neste grupo.

Um especial agradecimento a todo o grupo de Eletroquímica Interfacial e Nanomateriais. Ao Doutor Jorge Correia e à Doutora Ana Viana por todos os momentos de boa disposição. E aos meus colegas de laboratórios, Daniel Santos, Gonçalo Catalão, Luís Almeida, Rui Correia e Tânia Frade. Não poderia de deixar de referir os lanches do grupo, que é uma das minhas memórias preferidas.

Agradeço à Doutora Ana Mourato, ao Doutor Nuno Neng e ao Professor José Manuel Nogueira do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da ULisboa, pelas análises de raios-X em pó e de HPLC das amostras.

Um obrigada muito especial à Beatriz Barrocas, que apesar dos escassos momentos que tivemos juntas no laboratório se tornou muito rapidamente um exemplo a seguir e, por quem ganhei um grande carinho. À Luísa Chiavassa, que passou da melhor colega de laboratório que poderia pedir, a uma amiga por quem tenho uma grande admiração, o meu grande pilar. Obrigada por todas as gargalhadas e lágrimas, por toda a paciência, apoio e amizade.

Não poderia deixar de agradecer a todas as amigas que criei durante este meu percurso académico, obrigada por todo o apoio e palavras de carinho em todas as ocasiões da minha vida. Agradeço às minhas amigas da licenciatura, Diana Santos, Filipa Maia, Daryna Piontkisvka e Raquel Freire. E às minhas amigas de mestrado, Beatriz Pena e Leonor Borbinha, foram muitos os bons momentos passados.

Queria também agradecer a duas pessoas que me são muito queridas, os meus grandes apoios e confidentes. Obrigada por me ouvirem e por estarem sempre presentes quando precisei. Este é um daqueles momentos que as palavras não chegam, mas obrigada Andreia Maia e André Viegas.

Por fim, e não menos importante, quero dedicar esta dissertação à minha família, em especial à minha mãe, que tem sido o meu porto seguro e é a quem eu recorro sempre para me apoiar e pedir conselhos, e ao meu pai, que apesar de já não estar presente, sempre me ensinou a nunca desistir e que com dedicação consigo sempre alcançar os meus objetivos. Dedico também aos meus irmãos mais novos, Leonor e Dinis, pelo apoio e paciência que tiveram comigo. Obrigada por todo o amor e carinho demonstrados ao longo deste último ano, assim como ao longo de toda a minha vida.



## Índice

Lista de abreviaturas .....	iii
Lista de símbolos.....	iv
Lista de Equações.....	v
Lista de Figuras .....	vi
Lista de Tabelas.....	ix
Resumo.....	x
Abstract .....	xi
1 Introdução .....	1
1.1 Poluentes Emergentes .....	1
1.1.1 Carbamazepina .....	1
1.1.2 Diclofenac .....	2
1.2 Métodos de tratamento de águas residuais .....	2
1.2.1 Fotocatálise.....	3
1.3 Imobilização de catalisadores em substratos inertes .....	7
1.4 Metas e objetivos desta dissertação.....	7
2 Parte Experimental .....	8
2.1 Materiais e reagentes.....	8
2.2 Procedimento experimental.....	9
2.2.1 Preparação dos substratos para modificação .....	9
2.2.2 Síntese das nanopartículas semicondutoras.....	9
2.2.3 Modificação dos substratos com NPs cristalinas.....	11
2.2.4 Adsorção e degradação fotocatalítica.....	11
2.3 Técnicas instrumentais .....	12
3 ZnO e substratos modificados: síntese, caracterização e estudos de remoção de poluentes 16	
3.1 Caracterização ótica .....	17
3.2 Caracterização morfológica e estrutural.....	18
3.3 Estudo da remoção de poluentes .....	22
3.3.1 Carbamazepina .....	22
3.3.2 Diclofenac .....	25
3.3.3 HPLC.....	28
4 TiO <sub>2</sub> e substratos modificados: síntese, caracterização e estudos de remoção de poluentes 31	
4.1 Caracterização ótica .....	32
4.2 Caracterização morfológica e estrutural.....	34
4.3 Estudo da remoção de poluentes .....	38
4.3.1 Carbamazepina .....	38

4.3.2	Diclofenac .....	40
4.3.3	HPLC.....	44
5	Conclusões .....	47
6	Bibliografia .....	50
Anexo	.....	58

## Lista de abreviaturas

AOPs: Processos de oxidação avançados (do inglês *Advanced oxidation processes*)

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

CBZ: Carbamazepina

CF: Fibras de carbono (do inglês *Carbon fiber*)

Cot: Tecido de algodão (do Inglês *Cotton*)

DCF: Diclofenac

DRS: Espetroscopia de refletância difusa (do inglês *Diffuse reflectance spectroscopy*)

DRX: Difração de raios-X de pós

e<sup>-</sup>: Elétrão

EDS: Espetroscopia de dispersão de energias (do inglês *Energy dispersive X-ray spectroscopy*)

EPs: Poluentes emergentes (do Inglês *Emerging Pollutants*)

ETAR: Estação de tratamento de águas residuais

FTIR: Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform InfraRed*)

GF: Fibras de vidro (do inglês *Glass fiber*)

h<sup>+</sup>: Lacuna

HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High performance liquid chromatography*)

LV: Lâmina de vidro

MB: Azul de metileno (do inglês *Methylene blue*)

MO: Alaranjado de metilo (do inglês *Methyl orange*)

NBB: Naftol azul preto (do inglês *Naphthol blue black*)

NPs: Nanopartículas

PET: Poliéster

RhB: Rodamina B (do inglês *Rhodamine B*)

ROS: Espécies reativas de oxigênio (do inglês *Reactive oxygen species*)

SAED: Difração de elétrons de área selecionada (do inglês *Selected area electron diffraction*)

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês *Transmission electronic microscopy*)

UV-vis: Ultravioleta e visível

## Lista de símbolos

$\lambda$ : Comprimento de onda (nm)

A: Absorvância

C: Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$C_0$ : Concentração inicial ( $\text{mol L}^{-1}$ )

E: Energia (eV)

$E_g$ : Energia de hiato ótico (eV)

$F_{\text{KM}}$ : Função de Kubelka-Munk

R: Refletância difusa (%)

T: Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

t: tempo (h ou min)

$t_R$ : tempo de retenção (min)



## **Lista de Equações**

Equação 2.1- Lei de Bragg.....	13
Equação 2.2- Equação de Scherrer.....	13
Equação 2.3- Função de Kubelka-Munk.....	15
Equação 2.4- Equação usada para o cálculo da energia do hiato ótico. ....	15

## Lista de Figuras

Figura 1.1-Exemplos de Poluentes Emergentes.....	1
Figura 1.2- Estrutura da Carbamazepina.....	1
Figura 1.3- Estrutura do Diclofenac.....	2
Figura 1.4- Esquema de um semiconductor quando irradiado com energia, hv. ....	3
Figura 1.5-Representação esquemática das 3 fases cristalinas do TiO <sub>2</sub> . a) rutilo, b) anatase e c) broquita. <sup>43</sup> .....	5
Figura 2.1- Fotografias dos substratos antes da modificação. A) fibra de vidro, B) algodão e C) fibra de carbono.....	9
Figura 2.2-Fotografias dos precursores para A) TiO <sub>2</sub> , B) Mn(1%)TiO <sub>2</sub> e C)Mn(3%)TiO <sub>2</sub> . ....	10
Figura 2.3-Representação esquemática dos reatores utilizados nos ensaios de fotodegradação catalítica. A) para a lâmpada de radiação visível e B) para a lâmpada de radiação UV-vis. ....	12
Figura 3.1- Fotografia das nanopartículas preparadas: A) ZnO, B) Mn(1%)ZnO e C) Mn(3%)ZnO.....	16
Figura 3.2- Fotografias das fibras de vidro modificadas: A) GF/ZnO, B) GF/Mn(1%)ZnO e C) GF/Mn(3%)ZnO.....	16
Figura 3.3- Fotografia da fibra de carbono modificada com ZnO, CF/ZnO. ....	16
Figura 3.4-Espetros de absorvância após conversão da refletância difusa em F <sub>KM</sub> para as amostras de ZnO dopado e não dopado.....	17
Figura 3.5- Espetros de absorvância após conversão da refletância difusa em F <sub>KM</sub> para as fibras de vidro modificadas com óxido de zinco dopado e não dopado e para as fibras de vidro não modificadas. ....	18
Figura 3.6- Difrátogramas de raios-X de pós para as NPs de óxido de zinco preparadas.....	19
Figura 3.7-Imagens de TEM das NPs preparadas: A) ZnO, B) Mn(1%)ZnO e C) Mn(3%)ZnO e respectivas difrações de elétrons. ....	20
Figura 3.8- Espetros de FTIR para as amostras de ZnO preparadas. ....	21
Figura 3.9- Espetros de FTIR para a fibra de vidro modificada com as NPs preparadas.....	21
Figura 3.10- Espetros de absorvância para a solução de CMZ (10 ppm) antes e após 30 min de adsorção, usando a amostra ZnO.....	22
Figura 3.11- Espetros de absorvância para a degradação de CMZ usando ZnO como catalisador sob radiação UV-Vis. ....	23
Figura 3.12-Espetros de absorvância para a degradação de CMZ sob radiação visível usando ZnO como catalisador.....	23
Figura 3.13-Perfis da degradação da CMZ ao longo do tempo com o ZnO e ZnO dopado com Mn (1% e 3%) sob radiação visível.....	24

Figura 3.14- Perfis da degradação de CMZ, sob radiação UV-vis, usando como catalisador as NPs de ZnO, o ZnO suportado em fibras de vidro (GF) e em fibras de carbono (CF) e as fibras não modificadas. ....	25
Figura 3.15- Espectros absorvância para a degradação de DCF sob radiação UV-vis usando ZnO como catalisador.....	26
Figura 3.16-Espectros de absorvância para a degradação de DCF, sob radiação UV-vis. A) t=20 min e B) t=30 min para todas as amostras avaliadas.....	27
Figura 3.17- Espectros de absorvância para a degradação de DCF sob radiação visível para t= 90min.....	27
Figura 3.18-Espectros de absorvância para a degradação de DCF usando as fibras modificadas ao tempo t= 75min, sob radiação UV-vis. ....	28
Figura 3.19- Espectros de absorvância para a degradação de DCF usando as fibras modificadas ao tempo t= 240 min, sob radiação visível.....	28
Figura 3.20- Concentração da CMZ durante: (A) 10 min de degradação sob radiação UV-vis e (B) 90 min de degradação sob radiação visível, usando ZnO como catalisador. ....	29
Figura 3.21- Percentagem relativa de subprodutos da degradação de CMZ durante 45 min sob radiação UV-vis, usando ZnO como catalisador.....	30
Figura 4.1- Fotografias das nanopartículas preparadas. A <sub>1</sub> )TiO <sub>2</sub> , A <sub>2</sub> )Mn(1%)TiO <sub>2</sub> e A <sub>3</sub> )Mn(3%)TiO <sub>2</sub> . ....	31
Figura 4.2-Fotografias das fibras modificadas: A) GF/TiO <sub>2</sub> , B) GF/Mn(1%)TiO <sub>2</sub> , C) GF/Mn(3%)TiO <sub>2</sub> , D) Cot/TiO <sub>2</sub> , E) Cot/Mn(1%)TiO <sub>2</sub> , F) Cot/Mn(3%)TiO <sub>2</sub> , G) CF/TiO <sub>2</sub> , H) CF/Mn(1%)TiO <sub>2</sub> e I)CF/Mn(3%)TiO <sub>2</sub> . ....	31
Figura 4.3- Espectros de absorvância após conversão da refletância difusa em absorvância para as amostras de TiO <sub>2</sub> dopadas e não dopadas. ....	32
Figura 4.4- Espectros de absorvância após conversão da refletância difusa em absorvância para as fibras de vidro e de algodão, modificadas com TiO <sub>2</sub> dopado e não dopado com manganês.....	33
Figura 4.5- Difratoogramas de raios-X de pós para as amostras de TiO <sub>2</sub> preparadas.....	34
Figura 4.6-Difratoogramas de raios-X de pós para as amostras de algodão antes e após ser modificado com TiO <sub>2</sub> . ....	36
Figura 4.7- Imagens de TEM para as amostras preparadas: A) Mn(1%)TiO <sub>2</sub> e B) Mn(3%)TiO <sub>2</sub> . ....	36
Figura 4.8-Espectros de FTIR para as amostras de TiO <sub>2</sub> dopado e não dopado com manganês. .	37
Figura 4.9- Espectros de absorvância para a degradação de CMZ usando TiO <sub>2</sub> como fotocatalisador.....	38
Figura 4.10-Perfis da degradação de CMZ, sob radiação UV-vis, ao de 60 min de irradiação usando TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> dopando com Mn (1% e 3%) como catalisadores e na ausência de catalisadores (fotólise). ....	39

Figura 4.11- Espectros de absorvância para a degradação de DCF na presença de $\text{TiO}_2$ , sob radiação UV-vis. ....	40
Figura 4.12- Espectros de absorvância para a degradação do DCF ao $t= 30$ min para $\text{TiO}_2$ , $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$ e $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$ sob radiação UV-vis.....	41
Figura 4.13-Espectros de absorvância para a degradação de DCF sob radiação UV-vis aos 60 min para as amostras de algodão modificado.....	41
Figura 4.14-Espectros de absorvância para a fotodegradação de DCF sob radiação UV-vis aos 60 min para as fibras de carbono modificado.....	42
Figura 4.15-Espectros de absorvância para a fotodegradação do DCF usando $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$ como catalisador sob radiação visível.....	42
Figura 4.16-Espectros absorvância para a fotodegradação do DCF usando as NPs ao $t=120$ min, sob radiação visível.....	43
Figura 4.17- Espectros de absorvância para a fotodegradação de DCF sob radiação visível aos 210 min para as amostras de algodão modificado.....	43
Figura 4.18-Concentração do DCF durante 10 min de degradação sob radiação UV-vis, as amostras preparadas. ....	44
Figura 4.19-Percentagem relativa de subprodutos da degradação de DCF durante 120 min sob radiação UV-vis, usando $\text{Cot}/\text{TiO}_2$ como catalisador.....	45
Figura 4.20- Concentração do DCF detetada ao longo dos 120 min de degradação sob radiação visível, usando as amostras de algodão modificadas como fotocatalisadores .....	46

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Condições experimentais usadas na síntese, por método hidrotérmico, das diferentes NPs usadas. ....	10
Tabela 2.2- Condições experimentais usadas na preparação de amostras de NPs suportadas. ....	11
Tabela 2.3- Condições experimentais usadas para o diclofenac e carbamazepina.....	15
Tabela 3.1-Valores de energia de hiato ótico calculados para as NPs de ZnO preparadas. ....	18
Tabela 3.2- Picos de difração de raios-X de pós para as NPs de óxido de zinco preparadas.....	19
Tabela 3.3-Percentagem de remoção de CMZ para os ensaios realizados usando as NPs preparadas como fotocatalisadores.....	24
Tabela 3.4- Percentagem de remoção de CMZ para os ensaios realizados sob radiação UV-vis e visível, usando NPs de ZnO suportado em fibras de carbono (CF) e fibras de vidro (GF).....	25
Tabela 3.5- Subprodutos da CMZ e respectivos tempos de retenção. ....	30
Tabela 3.6- Identificação de possíveis subprodutos da degradação da CMZ sob radiação UV-vis. ....	30
Tabela 4.1- Valores de energia de hiato ótico para as amostras de $\text{TiO}_2$ preparadas. ....	33
Tabela 4.2- Valores de energia de hiato ótico obtido, $E_g$ , para as amostras de algodão modificado com $\text{TiO}_2$ não dopado e dopado com manganês. ....	34
Tabela 4.3- Picos de difração de raios-X de pós para as NPs de dióxido de titânio preparadas. ....	35
Tabela 4.4- Tamanho das nanocristalites e áreas superficiais das amostras preparadas. ....	35
Tabela 4.5- Tamanho médio das NPs preparadas, obtido com base nas imagens de TEM. ....	37
Tabela 4.6- Percentagem de remoção de CMZ após 45 min para cada um dos ensaios fotocatalíticos sob radiação UV-vis, usando as NPs preparadas como fotocatalisadores. ....	39
Tabela 4.7- Subprodutos do DCF e respectivos tempos de retenção. ....	45

## Resumo

O impacto do nosso estilo de vida é cada vez mais visível através do aumento exponencial da poluição no meio ambiente. Nos últimos anos tem havido inúmeras manifestações sobre o clima, surgem cada vez mais documentários sobre como podemos mudar e sobre as consequências que as nossas ações têm no planeta Terra e são apontados caminhos para a mudança.

Neste contexto, ao longo desta dissertação vai ser apresentada uma possível solução para a eliminação de dois poluentes emergentes presentes nas águas residuais, o diclofenac e a carbamazepina, pois as estações de tratamento de águas residuais não são capazes de os eliminar eficazmente. Foram estudados dois tipos de nanopartículas semicondutoras, ambas com propriedades fotocatalíticas, óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). De forma a estudar o efeito da dopagem, nas propriedades destes semicondutores, nomeadamente na sua performance fotocatalítica, foram obtidas amostras por dopagem com manganês (1% e 3%, nominais). De modo a tornar o processo de degradação mais sustentável, foi ainda estudado como imobilizar as nanopartículas referidas em diversos substratos, incluindo em algodão, em fibra de carbono e em fibra de vidro.

As amostras preparadas, suportadas e não-suportadas, foram caracterizadas por recurso a diferentes técnicas de caracterização como, por exemplo, difração de raios-X de pós, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrónica de transmissão, difração de elétrons de área selecionada, medição da área superficial pelo método de B.E.T. e espectroscopia de refletância difusa. Após caracterização, as nanopartículas de ZnO e de TiO<sub>2</sub>, não dopadas e dopadas foram usadas na fotodegradação da carbamazepina e do diclofenac, sob radiação UV-vis e visível. Em relação às amostras de ZnO verificou-se que o melhor fotocatalisador para a degradação de carbamazepina, tanto sob radiação UV-vis como visível, foi o ZnO e para o diclofenac foi, também, o ZnO. Desta forma, e para este estudo, a dopagem com manganês não se mostrou muito vantajosa. Em relação aos estudos realizados usando as amostras imobilizadas em suportes, verificou-se que para a degradação da carbamazepina e do diclofenac, a melhor amostra foi ZnO imobilizado na fibra de carbono. Por outro lado, para as amostras de TiO<sub>2</sub> verificou-se que o melhor fotocatalisador para a degradação da carbamazepina sob radiação UV-vis foi TiO<sub>2</sub>, e para o diclofenac sobre radiação UV-vis foi o TiO<sub>2</sub> e sob radiação visível foi TiO<sub>2</sub> dopado com 1% de manganês. Em relação aos estudos realizados com as amostras imobilizadas em suportes, para o diclofenac sob radiação UV-vis a melhor amostra foi o TiO<sub>2</sub> dopado com 3% de manganês suportado no algodão, e sob radiação visível a melhor amostra foi o TiO<sub>2</sub> dopado com 1% de manganês, também, suportado no algodão.

Após análise cuidada de todos os resultados obtidos pode concluir-se que o melhor fotocatalisador depende do poluente estudado, assim o ZnO foi o melhor para a remoção da carbamazepina e o TiO<sub>2</sub> dopado com 1% de manganês para o diclofenac. A imobilização do catalisador num suporte, embora seja ainda necessário estudar a melhor metodologia para conseguir aumentar a quantidade de nanopartículas imobilizadas, mostrou ser uma abordagem bastante promissora pois permite tornar o processo de separação do catalisador, após irradiação, muito mais eficaz.

**Palavras-chave:** Poluentes emergentes; Águas residuais; Fotocatálise; Nanopartículas semicondutoras; Substratos.

## Abstract

The impact of our lifestyle is becoming more notorious due to the exponential increase of pollution in the environment. In recent years there have been countless strikes about the climate, many documentaries explaining how we can change and, showing the consequences on the planet Earth of our actions and some paths for change.

In this context, throughout this dissertation will be presented a possible solution to eliminate two emerging pollutants in wastewater, diclofenac, and carbamazepine, because wastewater treatment plants cannot, effectively, eliminate them. Two types of semiconductor nanoparticles, both with photocatalytic properties were studied, zinc oxide (ZnO) and titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). To study the doping effect on the properties of these semiconductors, mainly the photocatalytic performance, it was obtained samples doped with manganese (1% and 3%, nominal). Furthermore, to make the degradation process more sustainable, it was studied how to immobilize those nanoparticles in different substrates, like cotton, carbon fibers and glass fibers.

The prepared materials, supported and non-supported, were characterized with different techniques like, for examples, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electronic microscopy, selected area electron diffraction, surface area measurement using B.E.T. method and diffuse reflectance spectroscopy. After characterization, the undoped and doped ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles were used in the photodegradation of carbamazepine and diclofenac, under UV-vis and visible radiation. Regarding ZnO, it was found that the best photocatalyst for the degradation of carbamazepine, both under UV-vis and visible radiation, was ZnO and for diclofenac it was also ZnO. Hence, for this study, doping with manganese was not very favourable. Regarding the studies carried out using the supported materials, it was found that for the degradation of carbamazepine and diclofenac, the best sample was ZnO immobilized on carbon fiber. On the other hand, for TiO<sub>2</sub> it was found that the best photocatalyst for the degradation of carbamazepine under UV-vis radiation was TiO<sub>2</sub>, and for diclofenac on UV-vis radiation was TiO<sub>2</sub> and under visible radiation it was TiO<sub>2</sub> doped with 1% of manganese. Regarding the studies carried out with the supported materials, for diclofenac under UV-vis radiation the best sample was TiO<sub>2</sub> doped with 3% of manganese supported on cotton, and under visible radiation the best sample was TiO<sub>2</sub> doped with 1% manganese supported on cotton.

After careful analysis of all the obtained results, it can be concluded that the best photocatalyst depends on the pollutant studied, thus ZnO was the best for removing carbamazepine and TiO<sub>2</sub> doped with 1% of manganese for diclofenac. The immobilization of the catalyst in a support, although it is still necessary to study the best methodology to be able to increase the amount of immobilized nanoparticles, it proved to be a promising process as it allows to make the process of separating the catalyst, after irradiation, much more effective.

**Keywords:** Emerging pollutants; Wastewater; Photocatalysis; Semiconductor nanoparticles; Substrates.

# 1 Introdução

## 1.1 Poluentes Emergentes

Atualmente muitas atividades do nosso cotidiano têm impacto negativo no meio ambiente, uma vez que são libertados poluentes para a atmosfera, solo e águas. A poluição das águas é uma grande preocupação nos tempos que correm devido à sua facilidade de comprometer a saúde, bem-estar e segurança da população e dos ecossistemas. Muitos dos poluentes responsáveis pela contaminação das águas residuais são denominados por Poluentes Emergentes (EPs).<sup>1</sup> Apesar de só recentemente os investigadores e a população em geral se mostrarem preocupados com estes poluentes, acredita-se que sempre estiveram presentes nas águas residuais mas só foi possível detetá-los com o desenvolvimento de novos e cada vez mais sofisticados métodos analíticos.<sup>2,3</sup>

Os EPs agregam uma ampla variedade de compostos químicos, como, pesticidas, metais, corantes, cosméticos, produtos de cuidados pessoal e domésticos e, em grande quantidade encontram-se vários desreguladores endócrinos e produtos farmacêuticos (Figura 1.1).<sup>1,4-6</sup> Os produtos farmacêuticos podem dividir-se em diferentes classes, incluindo analgésicos, antibióticos, anticonvulsivos, reguladores lipídicos, agentes de contraste, agentes anticancerígenos, entre outros.<sup>4,5</sup> Estes produtos, após administrados são excretados inalterados ou como metabolitos através da urina e fezes.<sup>2,5</sup>



Figura 1.1-Exemplos de Poluentes Emergentes.

O principal problema dos EPs é o desconhecimento do impacto que podem causar a médio ou longo prazo na saúde humana e no meio ambiente.<sup>1</sup> Apesar desse desconhecimento, um elevado consumo de produtos farmacêuticos e a sua posterior libertação para o ambiente, é uma preocupação global. Pode levar, por exemplo, ao aumento da resistência a antibióticos e perturbações hormonais nos seres humanos, mesmo quando presentes em baixas concentrações (ng/L) nas águas residuais.<sup>2,5,7</sup>

### 1.1.1 Carbamazepina

A Carbamazepina (CMZ) é um dos produtos farmacêuticos que é frequentemente detetado em águas residuais (Figura 1.2).<sup>5,8</sup> É um medicamento antiepilético, usado para controlar convulsões, aliviar neuralgias e, é também usado, para tratamento de uma grande variedade de transtornos mentais, como depressão e stress pós-traumático.<sup>7,8</sup>

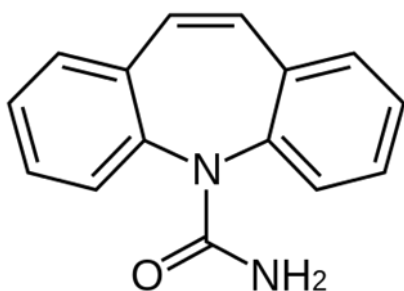


Figura 1.2- Estrutura da Carbamazepina

Estima-se que o seu consumo global seja de cerca de 1000 toneladas por ano.<sup>7</sup> Quando a CMZ é administrada por via oral, 72% é absorvida, enquanto que 28% da dose



permanece inalterada e, posteriormente, é excretada. Depois de absorvida, a CMZ é metabolizada no fígado e os metabolitos são excretados pela urina.<sup>9</sup>

Os principais metabolitos da CMZ são a 10,11-dihidro-10,11-epoxycarbamazepina (epóxido de CMZ) e trans-10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina (CMZ-diol), e estes são mais persistentes e tóxicos do que a própria CMZ.<sup>7,9</sup> O tempo de meia-vida de eliminação da CMZ é dependente da dose, mas, geralmente, está entre 25-65 horas após ter sido administrada.<sup>10</sup>

### 1.1.2 Diclofenac

O Diclofenac (DCF) é outro dos produtos farmacêuticos frequentemente encontrado nas águas residuais (Figura 1.3); é detetado em concentrações até 0,6 µg/L.<sup>11,12</sup> Sendo um medicamento anti-inflamatório não esteroide, facilmente adquirido sem receita médica, é usado como analgésico, antirreumático e até pode ser usado para aliviar dores menstruais.<sup>11,13</sup>

O DCF pode ser administrado por via oral, que é a principal forma, retal, intravenoso e, também, pode ter uso cutâneo, o que pode resultar numa maior quantidade de DCF libertada para o ambiente.<sup>13,14</sup>

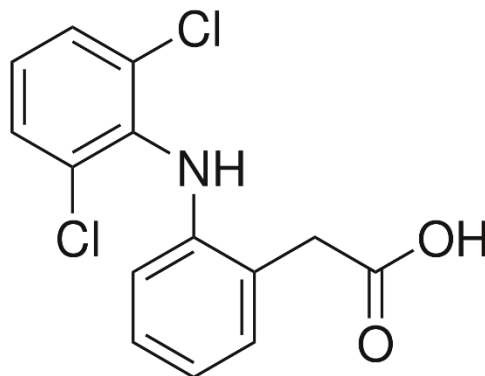


Figura 1.3- Estrutura do Diclofenac

O tempo de meia-vida de eliminação do DCF é dependente da dose, mas, é relativamente rápido, cerca de 2 h.<sup>10</sup> Aproximadamente 65% da dosagem de DCF é excretada pela urina e, nesta, encontram-se, pelo menos, seis metabolitos, 5-hidroxiclofenac (5-OH-DCF), 4'-hidroxiclofenac (4'-OH-DCF), 3'-hidroxiclofenac (3'-OH-DCF), 4'-5-dihidroxiclofenac (4'-5-diOH-DCF), 5-cloro-4'-hidroxi-diclofenac (4'-OH-5-Cl-DCF) e 3'-hidroxi-4'-metoxiclofenac (3'-OH-4'-CH3O-DCF).<sup>13,14</sup>

## 1.2 Métodos de tratamento de águas residuais

As estações de tratamento de águas residuais (ETARs), de um modo geral, realizam dois tipos de processos para o tratamento das águas, tratamento primário e tratamento secundário. O tratamento primário é, por norma, um processo físico, que consiste numa triagem e sedimentação, de modo a remover os sólidos presentes, em suspensão, nas águas.<sup>15-18</sup> O tratamento secundário, é normalmente um processo biológico, realizado por bactérias aeróbicas e anaeróbicas que degradam os compostos orgânicos provenientes do tratamento anterior. O processo biológico pode ser realizado por lamas ativadas, através de leitos percoladores ou ainda discos biológicos.<sup>15,18</sup> Contudo, estes processos não são capazes de remover todos os EPs das águas residuais e assim, surge a necessidade de se aplicarem métodos avançados para lidar com esta preocupação ambiental.<sup>15,16,19</sup>

Ao longo dos tempos, os investigadores têm vindo a sugerir alguns métodos alternativos, como a adsorção por carvão ativado, a biodegradação e, os métodos mais promissores, os processos de oxidação avançados (AOP).<sup>3,16,20</sup> Esta metodologia baseia-se na produção de radicais hidroxilo (HO•), que têm uma elevada capacidade oxidante, potencial de redução padrão de 2,8 V, permitindo assim a degradação/oxidação de uma elevada variedade de EPs.<sup>3,21</sup> Os AOPs são caracterizados pela sua capacidade de gerar radicais altamente oxidantes *in situ*.<sup>21</sup> Os processos

mais comuns são a ozonização, o processo de Fenton, oxidação do ar húmido, oxidação por peróxido de hidrogénio, radiação UV-vis e micro-ondas, oxidação eletroquímica e fotocatalise.<sup>3,22,23</sup>

### 1.2.1 Fotocatalise

Como referido acima, a fotocatalise é um AOPs que evoluiu rapidamente devido à descoberta por Fujishima e Honda em 1972 da reação fotoeletroquímica de eletrólise da água usando  $\text{TiO}_2$ , onde se observou a formação de hidrogénio.<sup>24-26</sup>

A fotocatalise pode ser explicada como a aceleração de uma reação pela presença de um catalisador que é ativado pela luz. O processo inicia-se com a fotoexcitação de um eletrão ( $e^-$ ), que é promovido da banda de valência (BV), preenchida por  $e^-$ , para a banda de condução (BC). A transição do  $e^-$  da BV para a BC resulta na criação de uma lacuna ( $h^+$ ) na BV. Há uma constante produção e recombinação de pares  $e^-/h^+$  pois são, geralmente, muito instáveis, do ponto de vista energético. A diferença entre o valor do nível de energia superior da BV com o valor do nível de energia inferior da BC é denominado de energia do hiato ótico ( $E_g$ ).<sup>21,26,27</sup>

Os pares  $e^-$  e  $h^+$  vão reagir com o oxigénio ( $\text{O}_2$ ), a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e os grupos hidroxilo formando, respetivamente, como espécies reativas de oxigénio (ROS), superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) e  $\text{OH}^\bullet$  (Figura 1.4).<sup>28</sup> São os ROS que são responsáveis pelas reações de degradação dos poluentes orgânicos presentes nas águas residuais. A fotocatalise é um processo eficiente, económico e sustentável, contudo o sucesso deste é dependente dos catalisadores utilizados.<sup>21,24,26,28</sup>

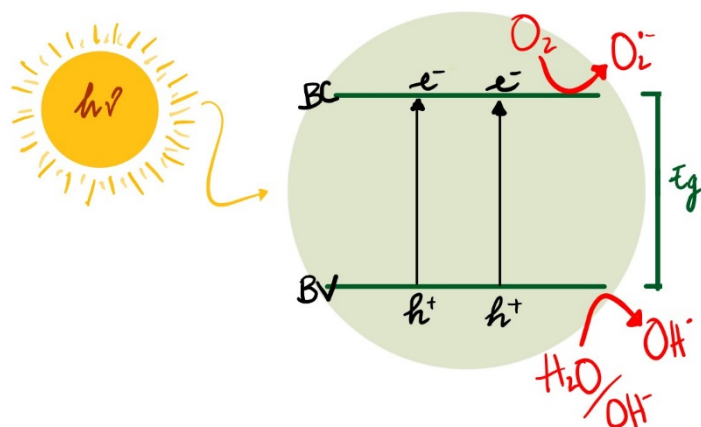


Figura 1.4- Esquema de um semicondutor quando irradiado com energia,  $h\nu$ .

A  $E_g$ , a capacidade de absorção de luz e a taxa de recombinação eletrónica são os fatores que podem comprometer o sucesso da fotocatalise. Elevadas  $E_g$  requerem uma maior energia ( $h\nu$ ) para excitar os  $e^-$  que se encontram na BV. Para além disso, se a taxa de recombinação é muito elevada, o período de tempo que o  $e^-$  excitado permanecerá na BC será curto, o que leva a uma menor probabilidade de se formarem ROS, comprometendo assim a reação de degradação do poluente.<sup>26,29,30</sup>

Como já referido, a taxa de recombinação dos pares  $e^-/h^+$  é um dos parâmetros que pode comprometer o sucesso da fotocatalise. Por outro lado, o processo fotocatalítico é, geralmente um processo de superfície, sendo que o seu sucesso vai estar, por isso, dependente da área ativa disponível. Esta é uma das vantagens de se usar catalisadores à escala nanométrica, pois os materiais nanométricos possuem maiores áreas superficiais.<sup>29</sup> Para além da área superficial,

grande parte dos catalisadores à escala nanométrica possuem elevada cristalinidade o que também pode influenciar a taxa de recombinação dos pares  $e^-/h^+$ , devido aos defeitos na rede cristalina. Quanto maior for a cristalinidade, mais lenta é a taxa de recombinação dos pares  $e^-/h^+$ , o que vai permitir uma maior formação de ROS.<sup>26,29</sup>

Uma forma de assegurar que o catalisador possui simultaneamente uma elevada área superficial e alta cristalinidade é através de uma escolha cuidadosa do método de síntese. Existem inúmeros métodos para preparar nanopartículas, como o método de *annealing* que pode ser combinado com a dopagem, por exemplo, na síntese de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) tritura-se uma mistura do precursor com um dopante que depois é calcinado a temperaturas elevadas. O método de sol-gel, que consiste na preparação de um gel húmido que depois vai ser calcinado a altas temperaturas. O método hidrotérmico, que vai ser o utilizado na preparação das NPs no âmbito desta tese, é um método simples e ecológico. Uma suspensão contendo os precursores e reagentes é colocada numa autoclave que vai estar sob alta pressão a uma temperatura superior ao ponto de ebulição do solvente, durante um certo período de tempo.<sup>26,31</sup>

### Modificação de catalisadores

Como já referido, existem fatores que podem comprometer o sucesso de um catalisador.<sup>32-34</sup> De modo a ultrapassar as limitações anteriormente referidas, foram sendo apresentadas, pela comunidade científica, algumas metodologias inovadoras de síntese de fotocatalisadores. Por exemplo, a dopagem com iões pode permitir melhorar a capacidade de absorção de radiação e a atividade fotocatalítica de um semicondutor. Têm sido reportados trabalhos em que esta alternativa pode ser conseguida através de 4 processos distintos, a auto-dopagem, dopagem com elementos não metálicos, dopagem com elementos metálicos e co-dopagem.<sup>32,33,35</sup>

A dopagem com espécies metálicas, nomeadamente metais de transição, é vastamente utilizada pois, em comparação com por exemplo a dopagem com espécies não metálicas, consegue introduzir níveis intermédios perto da BC, que pode resultar num desvio da banda de absorção para o vermelho.<sup>35</sup>

### Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) tem sido, recorrentemente, usado em estudos de tratamento das águas residuais devido à sua excelente atividade fotocatalítica. Contudo, apresenta algumas limitações que têm vindo a condicionar a sua aplicação em larga escala, nomeadamente a sua elevada taxa de recombinação dos pares  $e^-/h^+$ , e a sua fraca absorção de radiação solar. Quando na forma de nanopartícula, a elevada área superficial, que possui, contribui para melhorar a adsorção das moléculas/poluentes e, também, a absorção de luz na superfície do catalisador.<sup>6,36</sup>

O TiO<sub>2</sub> apresenta 3 fases cristalinas, o *rutilo* (tetragonal), a *anatase* (tetragonal) e a *brookita* (ortorrômbica) (Figura 1.5).<sup>37</sup> A eficiência da degradação fotocatalítica depende da fase que o TiO<sub>2</sub> apresenta. Neste contexto, as fases *anatase* e *rutilo* são as que apresentam maior interesse devido às propriedades eletrónicas que apresentam.<sup>38</sup> Além disso, a fase *anatase* é mais eficiente nas atividades fotocatalíticas do que a *rutilo* devido à elevada mobilidade eletrónica, baixa densidade e alta capacidade para formar radicais hidroxilo.<sup>29,39</sup> A energia de hiato ótico de

uma amostra de  $\text{TiO}_2$  vai depender do tamanho das nanopartículas bem como as fases cristalinas, sendo de 3,2 eV para a *anatase* e 3,02 eV para a *rutilo*.<sup>39-41</sup>

Embora, a *anatase* seja conhecida como a fase cristalina mais (foto)ativa, esta apresenta um rendimento relativamente baixo na etapa da oxidação, devido à elevada taxa de recombinação dos pares  $e^-/h^+$ . Têm surgido várias abordagens para melhorar a atividade fotocatalítica, como por exemplo, a combinação com outros semicondutores ou a mono e a co-dopagem com metais de transição (Cr, Mn, Co, Ni, Si, W, P e Mo).<sup>41,42</sup>

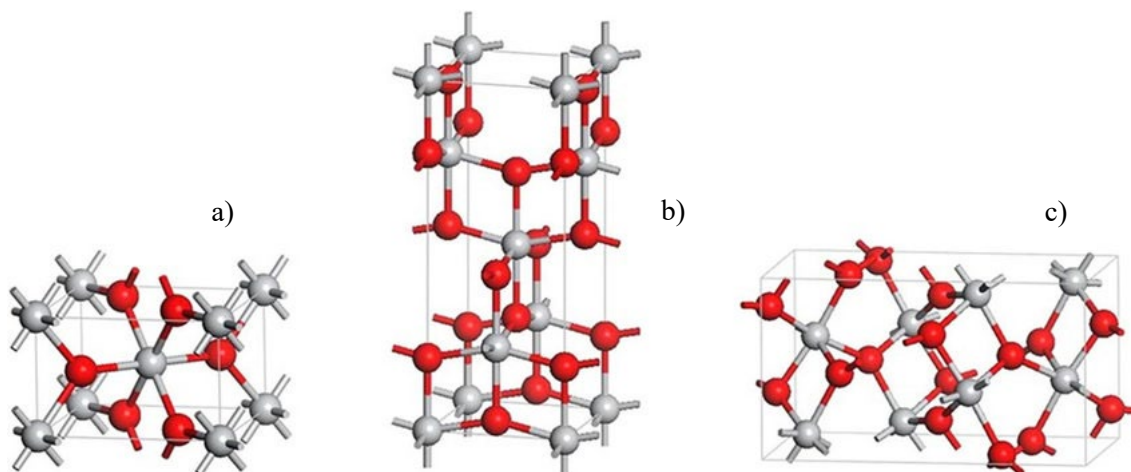


Figura 1.5-Representação esquemática das 3 fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ . a) rutilo, b) anatase e c) broquita.<sup>43</sup>

Por exemplo, quando combinaram NPs de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$ , Hunge, Y.M *et al.* verificaram que o tempo necessário para a remoção da rodamin B (RhB) sofreu uma redução superior a 5 vezes, em relação ao uso isolado dos catalisadores.<sup>44</sup>

Por outro lado, num estudo publicado por Gnanasekaran *et al.*, verificou-se que quando é usado como catalisador, sob radiação visível, NPs de  $\text{Mn-TiO}_2$ , em comparação com o  $\text{TiO}_2$ , a remoção de azul de metileno (MB) é substancialmente mais rápido. O mesmo comportamento foi observado quando usado alaranja de metilo (MO) como poluente.<sup>45</sup> Num outro estudo publicado por Olama, N. *et al.*, constatou-se que usando  $\text{TiO}_2$  dopado com  $\text{Fe}^{3+}$  como fotocatalisador para degradar amoxicilina sob radiação UV-vis, é possível a remoção total do poluente.<sup>46</sup>

### Óxido de zinco

O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) tem um desempenho fotocatalítico muito parecido com o do  $\text{TiO}_2$  devido à sua fotossensibilidade e forte capacidade oxidante.<sup>11</sup> O  $\text{ZnO}$  apresenta uma energia de hiato ótico ligeiramente superior à da fase *anatase* do  $\text{TiO}_2$ , de 3,37 eV com transição direta.<sup>11,47</sup> Para além de ter aplicabilidade em fotocatalise pode, também, usado como sensor em células solares e como agente antimicrobiano.<sup>48,49</sup>

Quando na forma nanocristalina é um dos semicondutores com uma variedade de arquiteturas morfológicas mais rica, como por exemplo, nanoflores, nanofolhas, nanopartículas,<sup>32</sup> sendo que o seu desempenho fotocatalítico é, significativamente, influenciado pela morfologia.<sup>32,47</sup> Num artigo publicado por Chang, J. S. *et al.* foi estudado o impacto que quatro nanoarquiteturas de  $\text{ZnO}$  (0D- $\text{ZnO}$ , 1D- $\text{ZnO}$ , 2D- $\text{ZnO}$ , 3D- $\text{ZnO}$ ) podem ter em processos

fotocatalíticos. As diferentes nanoarquiteturas foram obtidas a temperaturas baixas e a temperatura ambiente com abordagem hidrotérmica. Este estudo concluiu que o 1D-ZnO foi o catalisador mais eficaz na degradação do ácido salicílico, quando irradiado com radiação UV-vis.<sup>32</sup>

Tal como acontece com o TiO<sub>2</sub>, a energia do hiato ótico do ZnO é elevada o que vai limitar a atividade fotocatalítica a gamas de radiação muito energéticas.<sup>32,33</sup> Esta limitação pode ser ultrapassada com o acoplamento de outros semicondutores ou por dopagem com metais de transição ou iões não metálicos.<sup>32-34</sup>

Nos últimos tempos tem sido relatado que quando óxidos, por exemplo o ZnO, são dopados com Mn, a orbital Mn-3d pode formar um nível energético intermediário abaixo da BC do semicondutor. Estes, vão contribuir para a diminuição da energia de excitação e para a redução da recombinação  $e^-/h^+$ , permitindo assim um aumento da formação de ROS e consequentemente melhorando o desempenho global do fotocatalisador.<sup>33,50,51</sup>

Num artigo publicado por Al Abri, R. *et al.*, o ZnO foi dopado com 1%, 3% e 5% de Cério (Ce) e foi usado para degradar três compostos farmacêuticos, a nizatidina, o levofloxacina e o acetaminofeno. As amostras foram irradiadas sob radiação UV-vis durante 4 horas. Concluiu-se que o catalisador com uma quantidade inferior de (1%) foi o que apresentou melhores propriedades fotocatalíticas.<sup>52</sup> Noutro artigo publicado por Ivetić, T. B., recorreu-se ao ZnO dopado com magnésio (Mg) para degradar alprazolam, que é um fármaco utilizado para distúrbios de ansiedade. Foram preparadas 3 amostras de Mg-ZnO a diferentes temperaturas (700°C, 900°C e 1100°C). De todas as amostras, o melhor fotocatalisador quando irradiado sob radiação UV-vis, foi o Mg-ZnO obtido a 700°C.<sup>53</sup>

#### Nanomateriais contendo bismuto

Para além dos óxidos de metais de transição referidos, compostos contendo bismuto como o sulfureto de bismuto (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) e oxicloreto de bismuto (BiOCl) têm vindo a ser usados, simples ou combinados, como fotocatalisadores para degradar poluentes.

O Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> é um material semicondutor que possui uma transição direta. Apresenta uma energia de hiato ótico entre 1,2-1,8 eV.<sup>54-56</sup> Para além de poder ser usado em estudos fotocatalíticos<sup>54,57</sup>, o Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> é também aplicado em sistemas termoeletrônicos e optoeletrônicos, bem como em sistemas fotovoltaicos.<sup>58,59</sup>

Uma das grandes vantagens do Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> face a outros catalisadores é que este possui uma alta capacidade de adsorção de poluentes, em especial espécies catiónicas. Num estudo publicado por Ferreira, V.C. *et al.* teve como objetivo sintetizar um material nanocompósito, BiOCl-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, verificou-se que estes semicondutores quando combinados permitem uma melhoria das propriedades óticas, alargando a região fotoativa do BiOCl devido à presença do Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Para além disso, este material híbrido preparado apresentou alta capacidade em adsorver um corante catiónico, RhB. A combinação da capacidade de adsorção com a atividade fotocatalítica do BiOCl-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> permitiu uma remoção rápida da RhB.<sup>54</sup> Num estudo publicado por Xu, J. *et al.* foram preparadas amostras de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, BiOCl e uma combinação destes dois catalisadores para avaliar a sua eficiência na degradação, sob radiação visível, de um corante (X-3B). Os catalisadores estiveram 30 min no escuro, sob agitação, e o Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> foi o único que apresentou uma notável adsorção do corante. Após 120 min de irradiação a amostra Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-BiOCl (8:4) foi a que apresentou uma melhor taxa de degradação.<sup>60</sup>

### 1.3 Imobilização de catalisadores em substratos inertes

Uma das principais desvantagens de usar nanopartículas de semicondutores para o tratamento de águas residuais, é a necessidade de uma etapa de filtração para os recuperar, após o processo fotocatalítico, só assim é possível reutilizar os catalisadores e ,também, evitar a liberação para o ambiente.<sup>36,61</sup> Uma alternativa para evitar este tipo de problemas, é imobilizar as NPs em substratos inertes e economicamente atraentes.

De entre os diversos suportes que têm sido usados para imobilizar NPs de semicondutores encontram-se fibras de algodão (Cot), poliéster (PET), de carbono (CF) e de vidro (GF). Esta abordagem tem como principal objetivo simplificar, e tornar mais atraente do ponto de vista financeiro, o processo de recuperação do catalisador.<sup>62-65</sup>

Um estudo publicado por Ferreira, V. C. *et al.* teve como objetivo a modificação de fibras de algodão, por imobilização, na sua superfície, de dois catalisadores nanocristalinos, NPs de TiO<sub>2</sub> e de BiOCl. Esta imobilização foi conseguida com sucesso e a eficiência na degradação de naftol azul preto (NBB) foi testada e comprovada. A reutilização destas fibras também foi estudada, tendo sido realizados, para o efeito, 6 ensaios de reutilização. O Cot-TiO<sub>2</sub> mostrou-se bastante estável, contrastando com o Cot-BiOCl que nos 2 últimos ensaios apresentou uma ligeira diminuição de eficiência, que pode estar relacionada com a perda de catalisador para a solução ou com um processo de auto-degradação.<sup>38</sup>

Num outro estudo publicado por Du, Z. *et al.* foi imobilizado BiWO<sub>3</sub> nanocristalino em fibras de poliéster e foi testada a capacidade de degradar MB, sob radiação visível. Após 240 min de ensaio observou-se uma degradação quase total do corante. Neste estudo também se testou o poliéster com um pré-tratamento de dopamina e depois a imobilização do BiWO<sub>3</sub> o que, aumentou ligeiramente a eficiência na degradação de MB.<sup>66</sup> Mais uma vez é possível observar que a imobilização de um catalisador num substrato pode ser muito vantajoso.

Outro exemplo de suporte para imobilização de NPs são as CFs, Zhang, Y. *et al.* imobilizaram TiO<sub>2</sub>, CdS e respetivo nanocompósito, TiO<sub>2</sub>/CdS em CFs e estudaram o seu comportamento fotocatalítico na degradação de 4 poluentes, MB, ácido laranja 7, hidrocloreto de tetraciclina e crómio (VI), sob radiação visível. A amostra CF-TiO<sub>2</sub>/CdS foi a que apresentou os melhores resultados para a remoção fotocatalítica do MB e do TC, e para a foto-redução do Cr(VI), concluindo-se que é possível obter, nas condições usadas, bons resultados fotocatalíticos com NPs suportadas em substratos inertes.<sup>67</sup>

### 1.4 Metas e objetivos desta dissertação

Ao longo desta dissertação vai ser estudada a remoção, por fotodegradação catalítica, de dois poluentes emergentes, o Diclofenac e a Carbamazepina, em solução aquosa. Para esse efeito, foram selecionados para fotocatalisadores nanopartículas semicondutoras de ZnO e de TiO<sub>2</sub>. Para além disso, foram ainda preparadas e testadas amostras dopadas com Mn a 1% e 3% para estudar o efeito do dopante na performance fotocatalítica das NPs.

De forma a avaliar a utilização de catalisadores suportados, e assim reduzir os gastos globais do processo de remoção dos poluentes, foram ainda realizados estudos com as amostras semicondutoras imobilizadas em matrizes inertes. As NPs de ZnO foram imobilizadas em fibras de vidro e de carbono, e, as NPs de TiO<sub>2</sub> em fibras de vidro, de carbono e de algodão.

## **2 Parte Experimental**

### **2.1 Materiais e reagentes**

No decorrer deste trabalho, foram usados os seguintes materiais como substratos para a imobilização das NPs:

Fibras de vidro (220 g/m<sup>2</sup>, Quimer);

Fibras de carbono (200 g/m<sup>2</sup>, Quimer);

Tecido de algodão (Feira dos tecidos).

Na lista abaixo encontram-se todos os reagentes usados:

Acetato de manganês (II) tetrahidratado: Acros Organics, 99%, M=245,09 g/mol

Acetato de zinco dihidratado: Merck, 99,5%, M=219, 49 g/mol

Acetona: Lab Scan, 99,5%, M=58,08 g/mol

Ácido clorídrico: Fisher, ~37%, M= 36,46 g/mol

Amônia: Labkem, 30%, M=17,03 g/mol

Carbamazepina: Acros Organics, 98%, M= 236,27 g/mol

Cloreto de titânio (III): Acros Organics, 20%, M=154,26 g/mol

Cloreto de manganês (II) tetrahidratado: Merck, 99%, M=197,91 g/mol

Diclofenac: Acros Organics, 98%, M=296,14 g/mol

Etanol: Fisher Scientif, 99,8%, M=46,07 g/mol

Hidróxido de sódio: Fluka, 98%, M=39,99 g/mol

Propan-2-ol: Fisher Scientif, 99,9%, M=60,10 g/mol

## 2.2 Procedimento experimental

### 2.2.1 Preparação dos substratos para modificação

Neste trabalho foram usados, para suporte das nanopartículas semicondutoras, substratos de vidro, algodão e carbono (Figura 2.1). Independentemente da utilização, todos os substratos foram, previamente, lavados por imersão em propano-2-ol durante cerca de 15 min. Posteriormente foram secos na estufa a 55 °C antes da sua modificação com as nanopartículas dos semicondutores.

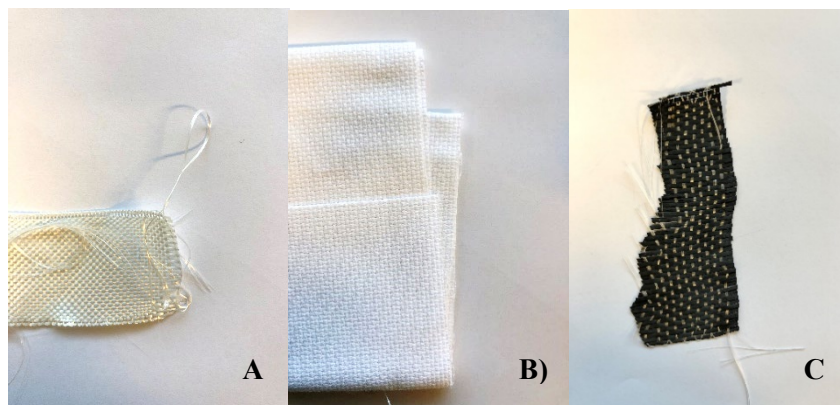


Figura 2.1- Fotografias dos substratos antes da modificação. A) fibra de vidro, B) algodão e C) fibra de carbono.

### 2.2.2 Síntese das nanopartículas semicondutoras

#### -Óxido de zinco, ZnO

As NPs de ZnO foram sintetizadas de acordo com a literatura.<sup>33</sup> 2 mmol de acetato de zinco dihidratado ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) foram dissolvidos em 30 mL de etanol ( $C_2H_5OH$ ). Em simultâneo, 2,05 mmol de hidróxido de sódio (NaOH) foram dissolvidos em 30 mL de  $C_2H_5OH$ . A solução de NaOH foi adicionada gota-a-gota à solução de  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ . Após a adição manteve-se a solução sob agitação durante 30 min, à temperatura ambiente.

Em seguida, a solução foi transferida para uma autoclave e colocada num forno durante 24 h a uma temperatura de 160 °C. Posteriormente, a solução foi centrifugada e lavada 3 vezes com água e 1 vez com  $C_2H_5OH$ . O ZnO foi recolhido e seco na estufa a 55 °C.

A preparação de ZnO dopado foi conseguida adicionando uma quantidade do ião metálico à solução de síntese.<sup>33</sup> Assim, para a dopagem de ZnO com 1 e 3% de Mn adotou-se um procedimento semelhante ao descrito acima. Nestas circunstâncias e para uma dopagem de 1%, a solução inicial (30 mL de acetato de zinco em  $C_2H_5OH$ ) continha 0,02 (ou 0,06 mmol, para 3% de dopagem) de acetato de manganês (II) tetrahidratado ( $(H_3CCOO)_2Mn \cdot 4H_2O$ ) para 1,97 (1,93 mmol para 3% de dopagem) de  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ .<sup>33</sup> As amostras preparadas de óxido de zinco, não dopadas e dopadas com manganês, encontram-se listadas na Tabela 2.1 e serão designadas por ZnO, Mn(1%)ZnO e Mn(3%)ZnO.



Tabela 2.1- Condições experimentais usadas na síntese, por método hidrotérmico, das diferentes NPs usadas.

Amostra	Precursor	T(°C)	t (h)	Observação
ZnO 160/24	-	160	24	Pó branco
Mn(1%)ZnO 160/24				Pó bege claro
Mn(3%)ZnO 160/24				Pó bege escuro
TiO <sub>2</sub> 200/6	6 g	200	6	Pó branco
Mn(1%)TiO <sub>2</sub> 200/6				Pó verde claro
Mn(3%)TiO <sub>2</sub> 200/6				Pó verde escuro
TiO <sub>2</sub> 160/12		160	12	Pó branco
Mn(1%)TiO <sub>2</sub> 160/12				Pó verde claro
Mn(3%)TiO <sub>2</sub> 160/12				Pó verde escuro

#### -Dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>

A preparação de TiO<sub>2</sub> foi realizada em dois passos.<sup>38</sup> Primeiro foi preparado um precursor amorfo (Figura 2.2). Para o efeito, foi diluída, numa proporção de 1 para 2, uma solução de 25 mL de cloreto de titânio (III), TiCl<sub>3</sub>, (10 wt% em 20-30 wt%HCl), numa solução de ácido clorídrico (HCl) 2 M. Sob agitação e com auxílio de uma ampola de decantação foi adicionado à mistura, gota-a-gota, uma solução 4 M de NH<sub>4</sub>OH até se obter uma suspensão branca. Esta suspensão foi mantida, sem agitação, à temperatura ambiente durante a noite. Seguidamente, o sólido foi filtrado e lavado várias vezes com água até completa eliminação do excesso de amoníaco e o pH da solução ser aproximadamente neutro.<sup>38</sup>



Figura 2.2-Fotografias dos precursores para A) TiO<sub>2</sub>, B) Mn(1%)TiO<sub>2</sub> e C) Mn(3%)TiO<sub>2</sub>.

Foi então preparada uma suspensão contendo cerca de 6 g deste precursor, ainda molhado, em 60 mL de água destilada. A suspensão foi transferida para uma autoclave que foi colocada num forno a 200 °C durante 6 h. Também foi preparada uma amostra de TiO<sub>2</sub> a 160 °C durante 12 h, pois o algodão não se mostrou estável durante a síntese das NPs de TiO<sub>2</sub> a 200 °C.<sup>38</sup>

Para a preparação de TiO<sub>2</sub> dopado com 1% e 3% de Mn foi seguido o procedimento acima descrito, com adição de 0,34 mmol e 1,02 mmol, respetivamente, de cloreto de manganês (II) tetra hidratado (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) à solução ácida de TiCl<sub>3</sub>. Todas as amostras de óxido de titânio, não dopadas e dopadas com manganês, que foram preparadas ao longo deste trabalho encontram-se listadas na Tabela 2.1.

### 2.2.3 Modificação dos substratos com NPs cristalinas

A modificação dos substratos com as nanopartículas cristalinas foi efetuada *in situ* por imersão destes na solução de síntese contendo os precursores ou reagentes que dão origem às NPs. Na Tabela 2.2 encontram-se as condições usadas na preparação das amostras de NPs suportadas.

Com ZnO

A modificação das fibras de vidro, de carbono e de algodão com NPs de óxido de zinco dopado com manganês e não dopado foi realizada usando o mesmo procedimento descrito acima em 2.2.2. Neste caso, adicionaram-se cerca de 1,5 g de cada tipo fibra à suspensão de síntese, obtendo-se fibras modificadas e intactas à exceção do algodão que se apresentou com um aspeto queimado após a síntese.

Tabela 2.2- Condições experimentais usadas na preparação de amostras de NPs suportadas.

Amostra	Substrato	NPs	m <sub>Precursor</sub> (g)	m <sub>fibra</sub> (g)	Observações quanto à modificação
GF/ZnO 160/24	GF	ZnO	-	1,5	Foi conseguida
GF/Mn(1%)ZnO 160/24		Mn(1%)ZnO			
GF/Mn(3%)ZnO 160/24		Mn(3%)ZnO			
CF/ZnO 160/24	CF	ZnO			Não foi conseguida
Cot/ZnO 160/24	Cot				
GF/TiO <sub>2</sub> 200/6	GF				
GF/Mn(1%)TiO <sub>2</sub> 200/6		Mn(3%)TiO <sub>2</sub>			
GF/Mn(3%)TiO <sub>2</sub> 200/6		CF			TiO <sub>2</sub>
CF/TiO <sub>2</sub> 200/6	Mn(1%)TiO <sub>2</sub>				
CF/Mn(1%)TiO <sub>2</sub> 200/6	Mn(3%)TiO <sub>2</sub>				
CF/Mn(3%)TiO <sub>2</sub> 200/6	Cot	TiO <sub>2</sub>			Foi conseguida
Cot/TiO <sub>2</sub> 160/12		Mn(1%)TiO <sub>2</sub>			
Cot/Mn(1%)TiO <sub>2</sub> 160/12		Mn(3%)TiO <sub>2</sub>			
Cot/Mn(3%)TiO <sub>2</sub> 160/12					

Com TiO<sub>2</sub>

A modificação das fibras de vidro e de carbono com dióxido de titânio dopado e não dopado com manganês foi realizada usando o mesmo procedimento descrito acima em 2.2.2. Adicionaram-se cerca de 1,5 g da fibra seleccionada à suspensão de síntese. Quando se pretendeu modificar o algodão também foi seguido o procedimento já mencionado, todavia a modificação foi efetuada a 160 °C durante 12 h, pois a 200 °C o algodão não é estável. Também foi realizada a modificação de poliéster com TiO<sub>2</sub>, mas mostrou-se instável, pelo que esta amostra não foi considerada para os estudos fotocatalíticos.

### 2.2.4 Adsorção e degradação fotocatalítica

Antes de se iniciar o estudo fotocatalítico da degradação de poluentes, foram realizados testes de adsorção com a duração de 30 min. Estes consistiram em colocar em contacto uma suspensão de 20 mg de catalisador em pó com 150 mL de solução contendo 10 ppm de poluente. Após os 30 min, foi recolhida uma amostra da suspensão, centrifugada a 14500 rpm durante 15

min e a solução sobrenadante analisada para espectroscopia de UV-vis para quantificação do poluente adsorvido.

Para os ensaios de fotodegradação, em 150 mL de solução dos poluentes (10 ppm) foram dispersos 20 mg de NPs (ou 0,25 g de fibras modificadas). Após o período inicial no escuro (30 min), para se atingir o equilíbrio de adsorção/desadsorção a lâmpada foi ligada. No decorrer da irradiação foram retiradas amostras em intervalos de tempo regulares (até ao máximo de 2 h para os ensaios sob radiação UV-vis e 4 h sob radiação visível), sendo a primeira amostra retirada para todos os ensaios ao tempo zero de irradiação. As alíquotas foram recolhidas com o auxílio de uma bomba peristáltica no caso do reator com radiação UV-vis e diretamente do reator no caso do de radiação visível.

Os ensaios de fotodegradação com radiação visível foram realizados num reator de vidro contendo a suspensão (Figura 2.3 A). A fonte de radiação usada foi uma lâmpada de xénon de 300 W colocada a 30 cm do reator.

Os ensaios de fotocatalise com radiação ultravioleta-visível foram realizados num fotoreator de vidro de 250 mL. A fonte de radiação usada foi uma lâmpada Hanovia de vapor de mercúrio de média pressão, com um total de radiação na gama do UV de 40-48% e na gama do visível 40-45%. Esta foi colocada num tubo refrigerado de quartzo mergulhado no reator de vidro que continha a suspensão, (Figura 2.3 B). A refrigeração foi mantida usando um banho termostático a 15 °C com a circulação de água promovida por uma bomba.

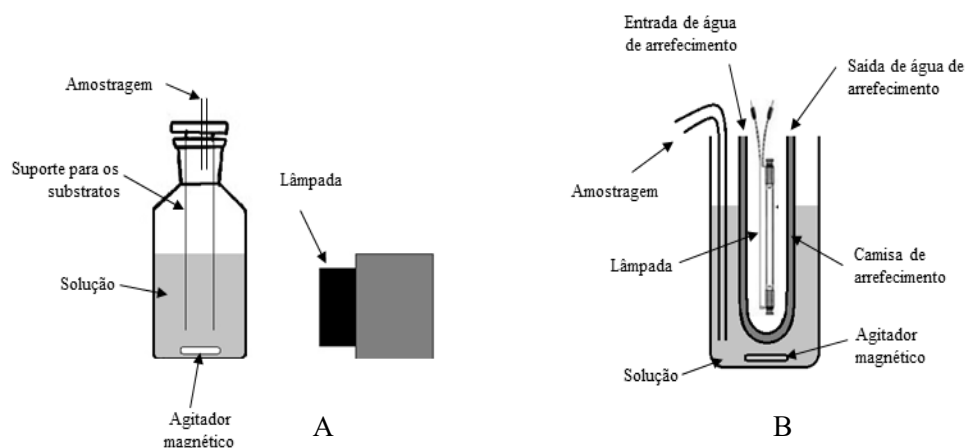


Figura 2.3-Representação esquemática dos reatores utilizados nos ensaios de fotodegradação catalítica. A) para a lâmpada de radiação visível e B) para a lâmpada de radiação UV-vis.

## 2.3 Técnicas instrumentais

### Difração de raios-X de pós - DRX

A análise por difração de raios-X de pós foi realizada usando um difratómetro Philips X-ray (PW 1730) com aquisição automática de dados (APD Philips v3.6B), usando radiação de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0,15406$  nm) e operando a 40 kV/30 mA. Os padrões de difração foram recolhidos a valores de  $2\theta$  entre 8–60° a intervalos de 0,02° e com 2,0 s por passo. As amostras foram preparadas sobre placas de silício amorfo. No caso das amostras de fibras, uma pequena quantidade destas foi colada sobre o disco de silício amorfo com fita cola.

A difração de raios-X de pós é uma técnica não destrutiva que permite identificar e caracterizar estruturalmente os materiais cristalinos, por recurso a base de dados, por exemplo as fichas publicadas pelo JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre of Diffraction Data).

Quando um feixe de raios-X incide sobre uma amostra cristalina, os planos dos átomos vão refletir este feixe. A lei de Bragg, Equação 2.1, estabelece as direções em que ocorre difração, relacionando o comprimento de onda do feixe ( $\lambda$ ), o ângulo de difração ( $\theta$ ) e a distância entre os planos atômicos da rede cristalina ( $d$ ).

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

*Equação 2.1- Lei de Bragg*

O tamanho médio de uma cristalite pode ser calculado recorrendo a esta técnica, usando a equação de Scherrer (Equação 2.2). De notar que esta equação só é válida para determinar tamanhos a uma escala nanométrica porque a largura do pico de difração diminui com o aumento do tamanho da cristalite, tornando assim difícil a resolução deste pico.

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

*Equação 2.2- Equação de Scherrer.*

Onde  $D$  é o diâmetro médio das cristalites;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação usada;  $B$  é a largura a meia altura do pico de maior intensidade definido por  $B^2 = Ba^2 - Bp^2$ , onde  $Ba$  e  $Bp$  são a largura a meia altura para a reflexão  $hkl$  da amostra e a largura a meia altura para a reflexão  $hkl$  do padrão, respetivamente, em radianos;  $\theta$  é o ângulo do pico de maior intensidade e  $k$  é uma constante que depende da geometria da cristalite.

## Microscopia Eletrónica de Transmissão- TEM

As análises por microscopia eletrónica de transmissão (TEM) foram realizadas no microscópio JEOL 200CX a 200 kV. As amostras foram suspensas em água destilada. Durante a preparação da amostra a grelha de cobre perfurada e recoberta com formvar foi mergulhada na suspensão de partículas que se pretendeu analisar.

Na TEM, a imagem obtida provém dos sinais eletrónicos do feixe de radiação que atravessam o material. Esta técnica permite observar defeitos cristalinos, tais como deslocamentos de planos cristalográficos e ausência de iões, permite também estudar o crescimento de camadas, as suas composições e defeitos em semicondutores. No entanto, e como a radiação tem que atravessar a amostra, esta técnica só permite a análise de amostras muito pequenas e extremamente finas.

## Difração de eletrões de área selecionada- SAED

A difração de eletrões de área selecionada é uma técnica experimental cristalográfica que pode ser acoplada, por exemplo, ao TEM. Quando se analisa a imagem TEM, a área da amostra, quando cristalina, que está a ser visualizada pode produzir um padrão de difração.

Esta técnica possibilita a identificação de fases, a análise da textura e a determinação da constante de câmara ( $L\lambda$ ), a determinação da orientação/deposição preferencial e fases e a determinação da relação de orientação das estruturas.

#### Área superficial pelo método de B.E.T.

A área superficial de algumas das amostras de NPs preparadas foi obtida através da utilização do equipamento Nova 2200e- Surface Area & Pore size Analyzer- Quantachrome Instruments. É pesada uma massa de aproximadamente 50 mg de NPs que ficam sob aquecimento a 150°C durante 2 h e 30 min. Após secagem, inicia-se a mediação da área superficial usando a adsorção de  $N_2$  e o programa Area-BET.npr.

O método Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) aplicado à análise de isotérmicas de adsorção, permite a determinação da área superficial das amostras. Este método admite o estabelecimento de um equilíbrio dinâmico entre a adsorção e a dessorção.

#### Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier- FTIR

As análises por FTIR foram realizadas usando o espectrofotômetro NICOLET 6700 da Thermo ELECTRON CORPORATION no intervalo de número de onda compreendido entre 400-4000  $cm^{-1}$ . Também foi usado o acessório SmartSAGA para análise dos substratos, onde foi usada uma placa de ouro como *background*.

Para a análise das NPs foram preparadas pastilhas de brometo de potássio (KBr) com quantidades mínimas do material a analisar. O material e o KBr são misturados e triturados usando um almofariz, e depois o pó resultante é prensado, sendo assim obtida a pastilha a analisar. O FTIR fornece informações com base na composição química e física da amostra, é possível detectar grupos funcionais e caracterizar as ligações.

#### Espectroscopia de UV-Vis e de Refletância Difusa

A espectroscopia de UV-Vis foi efetuada no espectrofotômetro Shimadzu UV-2600PC no intervalo de comprimento de onda de 200-600 nm e a de refletância difusa (DRS) foi efetuada usando uma esfera de integração IRS 2600 num intervalo de comprimento de onda de 200-1400 nm. As amostras em fase líquida são analisadas numa cuvete de quartzo, com passo ótico de  $l = 1$  cm. Quando as amostras se encontram em fase sólida, estas são prensadas num suporte, que contém sulfato de bário e analisadas por DRS.

A espectroscopia de refletância difusa é uma técnica que permite medir a quantidade relativa da luz refletida pela superfície da amostra, tem uma sensibilidade muito elevada e é usada quando se pretende a análise ótica de amostras sólidas.

Quando se analisam amostras em fase sólida, obtemos os valores em refletância (R) e há a necessidade de converter esses valores em absorção, tal é possível com recurso à função de Kubelka-Munk (Equação 2.3).

$$F_{KM}(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

*Equação 2.3- Função de Kubelka-Munk*

É possível calcular os valores de energia de hiato ótico ( $E_g$ ) recorrendo à Equação 2.4, obtendo assim as curvas de Tauc. Onde  $h$  é a constante de Plank,  $\nu$  a frequência da radiação e  $n$  poder ser 2, se o semiconductor tiver uma transição direta ou  $1/2$  quando o semiconductor tem uma transição indireta.

$$f_{KM} = (F_{KM}h\nu)^n$$

*Equação 2.4- Equação usada para o cálculo da energia do hiato ótico.*

### Cromatografia líquida de alta eficiência- HPLC

O sistema de HPLC-DAD que foi usado é constituído por um desgaseificador, uma bomba quaternária, um amostrador automático, um compartimento da coluna termostaticado e um detetor de rede de díodos (DAD). O registo de dados e controlo instrumental foram efetuados a partir do software LC3D ChemStation (versão Ver.A.10.02.1757; Agilent Technologies, Alemanha). A separação cromatográfica foi efetuada em coluna Kinetex C18 (150 x 4,6 mm, 2,6  $\mu$ m de tamanho de partícula; Phenomenex, EUA). AS condições experimentais usadas nas análises podem ser consultadas na Tabela 2.3

*Tabela 2.3- Condições experimentais usadas para o diclofenac e carbamazepina.*

	Diclofenac	Carbamazepina
<b>Fluxo (mL/min)</b>	0,6	
<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	278	
<b>Eluente</b>	55/45% (acetonitrilo/solução aquosa 2,5% ácido acético) isocrático	30/70% (acetonitrilo/ solução aquosa 2,5% ácido acético) isocrático
<b>Volume de injeção (<math>\mu</math>L)</b>	20	
<b>T da coluna (<math>^{\circ}</math>C)</b>	20	

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é uma técnica de separação de amostras contendo compostos não-voláteis e termolábeis, que permite a identificação e quantificação dos componentes presentes na amostra. A amostra é introduzida por um injetor, posteriormente separada numa coluna e no fim passa por um detetor. Neste caso a deteção é conseguida com auxílio ao detetor DAD, que permite obter espetros de UV-vis das amostras, e assim é possível quantificá-las, quando há padrões. O limite de deteção e quantificação das análises da CMZ e do DCF são, respetivamente, 0,025 ppm e 0,083 ppm.

### 3 ZnO e substratos modificados: síntese, caracterização e estudos de remoção de poluentes

No âmbito deste trabalho foram preparados, pelo método hidrotérmico, e usando as condições experimentais descritas na secção 2, amostras de nanopartículas de ZnO não dopado e dopado com 1% e 3% (valor nominal) de manganês (Mn). Posteriormente, foi estudada a imobilização destas NPs em substratos de fibra de vidro e de carbono.

Todas as amostras preparadas foram analisadas por diversas técnicas instrumentais que permitiram a sua caracterização morfológica, estrutural e ótica, como se mostra nos pontos seguintes.

Como se pode verificar por análise da Figura 3.1 as amostras dopadas apresentam uma coloração diferente da amostra de ZnO (pó branco). Verifica-se ainda que a amostra com maior percentagem de Mn apresenta uma tonalidade acastanhada mais escura, o que sugere a incorporação de uma maior quantidade do dopante. Para o caso das fibras modificadas verificou-se que para as GF a diferença de tonalidade não foi tão visível como no caso das NPs isoladas (Figura 3.2). Por outro lado, quando as NPs foram imobilizadas nas fibras de carbono, e devido à cor destas (negra) não foi possível fazer qualquer avaliação visual em relação a este parâmetro, nem à sua presença (Figura 3.3).

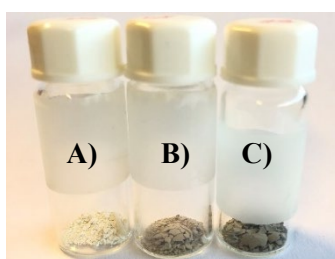


Figura 3.1- Fotografia das nanopartículas preparadas: A) ZnO, B) Mn(1%)ZnO e C) Mn(3%)ZnO.

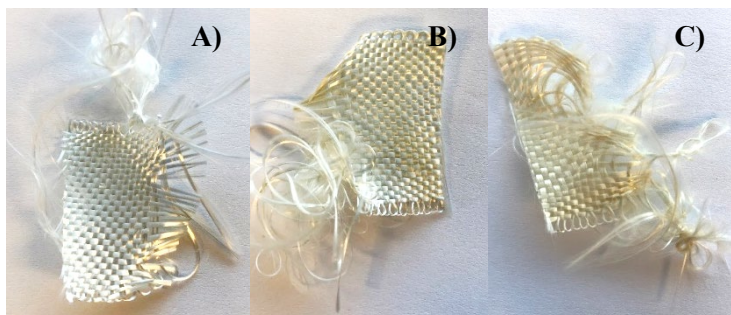


Figura 3.2- Fotografias das fibras de vidro modificadas: A) GF/ZnO, B) GF/Mn(1%)ZnO e C) GF/Mn(3%)ZnO.



Figura 3.3- Fotografia da fibra de carbono modificada com ZnO, CF/ZnO.

### 3.1 Caracterização ótica

As propriedades óticas das amostras preparadas foram estudadas por espectroscopia de refletância difusa (DRS). Com recurso à função de Kubelka-Munk (Equação 2.3), converteram-se os valores de refletância ( $R$ ) em absorvância ( $F_{KM}$ ), obtendo-se assim as curvas apresentadas na Figura 3.4.

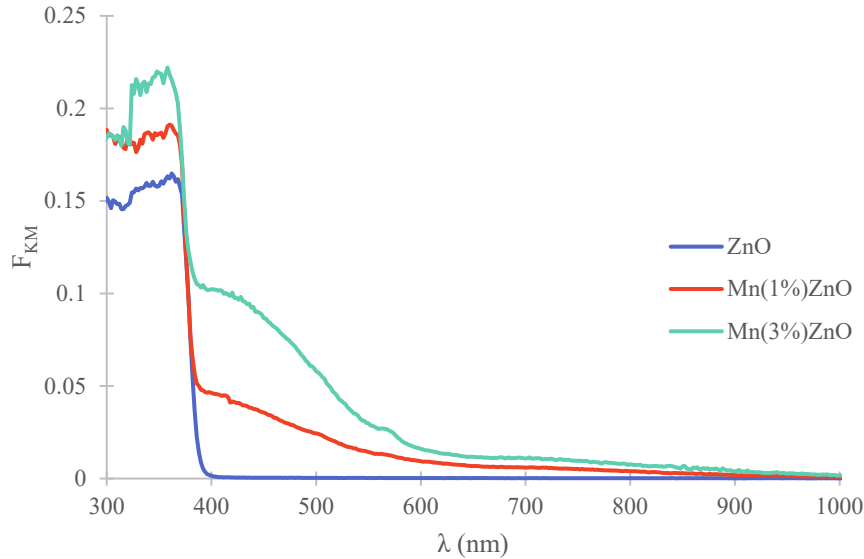


Figura 3.4-Espetros de absorvância após conversão da refletância difusa em  $F_{KM}$  para as amostras de ZnO dopado e não dopado.

Pela análise da Figura 3.4 observa-se que a amostra ZnO, que é um pó de cor esbranquiçada, apresenta uma banda de absorção a um comprimento de onda até cerca de 400 nm. Por outro lado, tanto a amostra Mn(1%)ZnO como a Mn(3%)ZnO começam a absorver a valores de comprimentos de onda na gama do visível. Esta absorção para a gama do visível é frequentemente detetada quando há uma dopagem com metais de transição, podendo indicar que uma pequena quantidade de Mn pode estar incorporada na rede cristalina do ZnO.<sup>68,69</sup> A absorção na gama dos 600-400 nm deve corresponder às transições do tipo  $d-d$  do metal.<sup>68,70</sup> Esta incorporação pode criar níveis de energia intermediários entre a BV e a BC<sup>50,69,70</sup> e ter impacto na velocidade de recombinação dos transportadores de carga gerados aquando da irradiação da amostra.

Os valores de energia de hiato ótico das amostras preparadas podem ser obtidos recorrendo aos espetros da Figura 3.4 e usando a Equação 2.4 (ver exemplo de cálculo em Anexo A). Tendo em conta que o ZnO é um semiconductor que apresenta uma transição direta, o  $n$  será igual a 2.<sup>68</sup>

Na Tabela 3.1 encontram-se os valores de energia de hiato ótico,  $E_g$ , calculados para as NPs. As curvas de Tauc ( $f_{KM}$  vs  $h\nu$ ) estão incluídas no Anexo A (Figura A1).

Como se pode verificar na Tabela 3.1, não houve alterações significativas da energia do hiato ótico do ZnO que possam ser atribuídas à dopagem com Mn.



Tabela 3.1-Valores de energia de hiato ótico calculados para as NPs de ZnO preparadas.

Amostras	$E_g$ (eV)
ZnO	3,24
Mn(1%)ZnO	3,24
Mn(3%)ZnO	3,25

A Figura 3.5 mostra os espectros de absorvância obtidos para as fibras de vidro modificadas com as amostras de ZnO dopado e não dopado com Mn.

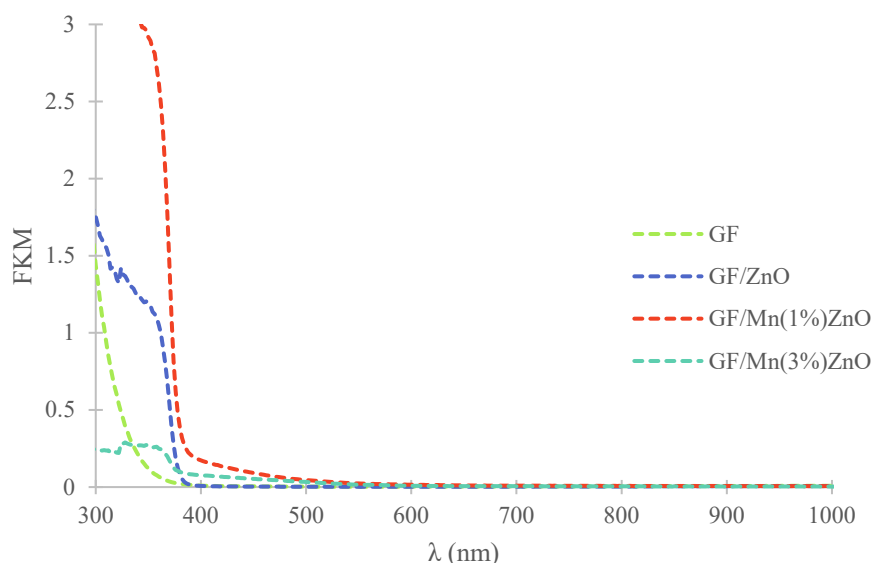


Figura 3.5- Espectros de absorvância após conversão da refletância difusa em  $F_{KM}$  para as fibras de vidro modificadas com óxido de zinco dopado e não dopado e para as fibras de vidro não modificadas.

Na Figura 3.5 observam-se diferenças entre o espectro da fibra de vidro não modificada, GF, e as fibras de vidro modificadas. Estas últimas passam a absorver na mesma gama de comprimentos de onda das NPs correspondentes, permitindo assim afirmar que a sua modificação foi bem sucedida.

### 3.2 Caracterização morfológica e estrutural

Na Figura 3.6 encontram-se os difratogramas de raios-X de pós das amostras preparadas. Os picos observados e compilados na tabela 4.2. podem ser indexados à estrutura *wurtzita* hexagonal do ZnO, de acordo com a ficha JCPDS No 36-1451 do óxido de zinco (em Anexo A, Figura A2).<sup>33</sup>

Através da análise da Figura 3.6 pode observar-se que os difratogramas apresentam picos estreitos, o que indica uma elevada cristalinidade das amostras. Por outro lado, podendo todos os picos de difração ser indexados ao ZnO, não se deteta a presença de outro produto cristalino, como por exemplo óxido de manganês, indicando assim que o  $Mn^{2+}$  presente no ZnO dopado poderá encontrar-se a substituir átomos de Zn na rede cristalina. Para as amostras dopadas, a intensidade dos picos de difração diminui com o aumento da concentração de  $Mn^{2+}$  na solução de síntese, sugerindo assim que a incorporação de um metal de maiores dimensões pode provocar distorções na malha cristalina e levar à perda de cristalinidade do material. Para o pico de maior

intensidade, a  $36,3160^\circ$ , observa-se desvio negativo em relação ao ZnO de  $0,1427^\circ$  e  $0,0457^\circ$  para as amostras de Mn(1%)ZnO e Mn(3%)ZnO, respetivamente.

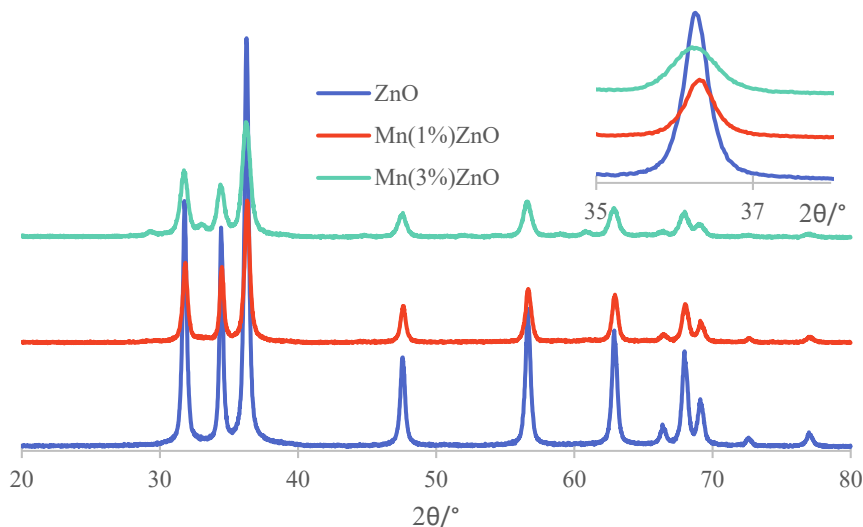


Figura 3.6- Difractogramas de raios-X de pós para as NPs de óxido de zinco preparadas.

Tabela 3.2- Picos de difração de raios-X de pós para as NPs de óxido de zinco preparadas.

Amostra	ZnO	Mn(1%)ZnO	Mn(3%)ZnO
2θ/°	31,7706	31,7729	31,9015
	34,4231	34,3348	34,5422
	36,3160	36,1733	36,2703
	47,6219	47,4757	47,6002
	56,5455	56,6232	56,6178
	62,9066	62,8019	62,9581
	68,0445	67,8805	67,9842
	69,1648	68,9806	69,1646
	77,0454	76,9225	77,0748

A análise por DRX das fibras modificadas não permitiu confirmar a presença de NPs na superfície, muito provavelmente devido à pequena quantidade de nanopartículas imobilizada.

Na Figura 3.7 encontram-se as imagens de microscopia eletrónica de transmissão (TEM) obtidas para as amostras preparadas. Pela observação da Figura 3.7 pode concluir-se que as NPs de ZnO são predominantemente esféricas com cerca de  $16 \pm 2$  nm de diâmetro, apresentando uma superfície por vezes facetada; pontualmente, surgem algumas partículas mais alongadas. A amostra dopada com 1% de Mn, Mn(1%)ZnO, possui um tamanho ligeiramente inferior ao do ZnO,  $13 \pm 3$  nm, e também alguma dispersão de formas. Por outro lado, as partículas de Mn(3%)ZnO são as que apresentam o menor diâmetro,  $10 \pm 1$  nm, e maior uniformidade de forma das partículas. O tamanho das NPs foi medido com o auxílio do software ImageJ numa média de 70 partículas por amostra. A difração de elétrons incluída na figura corrobora a elevada cristalinidade das amostras preparadas.

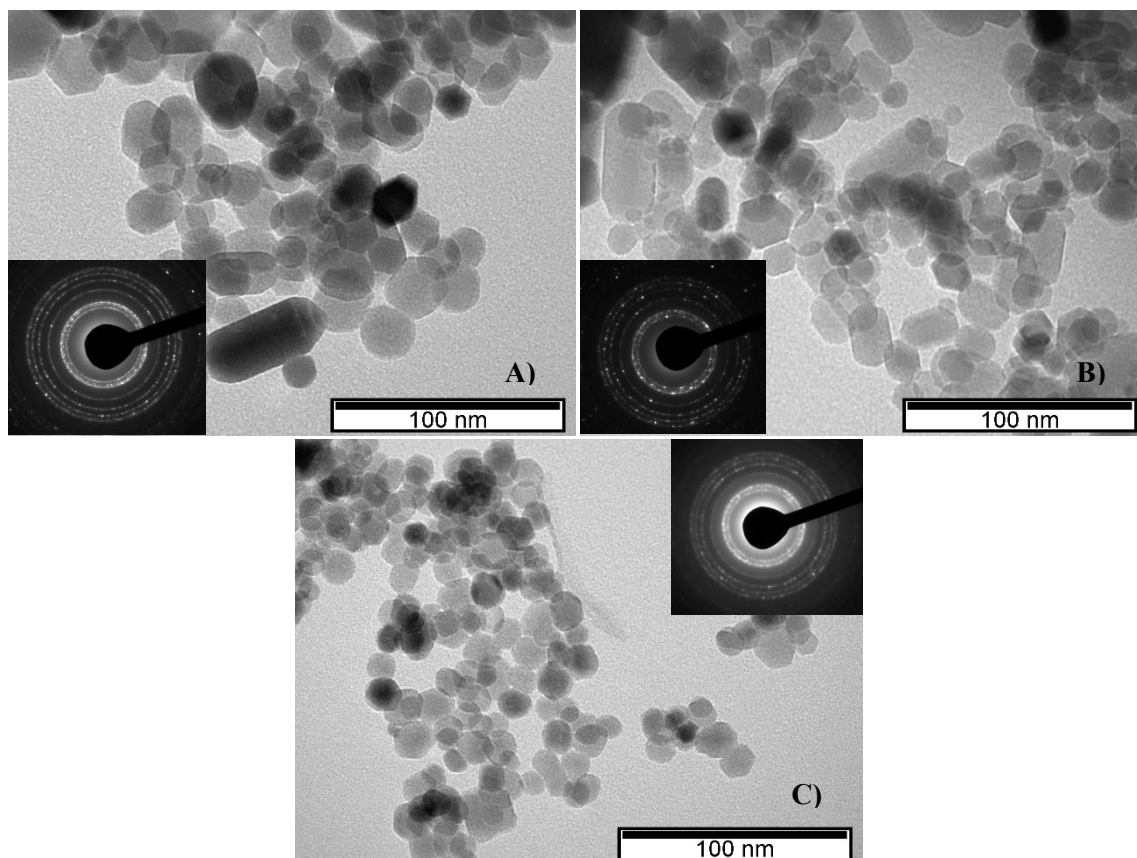


Figura 3.7-Imagens de TEM das NPs preparadas: A) ZnO, B) Mn(1%)ZnO e C) Mn(3%)ZnO e respectivas difrações de elétrons.

As nanopartículas foram também caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cujos espectros se encontram na Figura 4.8. Com base na análise dos espectros e na literatura<sup>71,72</sup> foi possível identificar-se uma banda de absorção larga centrada a cerca de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à vibração de estiramento da ligação O-H da água (1); a  $2924\text{ cm}^{-1}$  (banda de absorção intensa) e a  $2852\text{ cm}^{-1}$  bandas de vibração de estiramento da ligação C-H (2); as bandas a cerca de  $2347\text{-}2372\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao  $\text{CO}_2$  atmosférico (3). A  $1373$  e  $1437\text{ cm}^{-1}$  observam-se as bandas de vibração de estiramento das ligações C-H (4); entre  $835$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$  as bandas do dobramento angular do carbonato e a vibração de estiramento da ligação C-O atribuída ao acetato de zinco (5). A banda a cerca de  $1219\text{ cm}^{-1}$  pode dever-se à deformação simétrica da ligação O-H. Entre  $704$  e  $607\text{ cm}^{-1}$  observam-se bandas intensas da vibração de estiramento das NPs de ZnO (6) e a valores de número de onda inferiores a  $580\text{ cm}^{-1}$  observa-se a zona característica da vibração de estiramento da ligação Zn-O (7). Uma análise mais detalhada permite identificar uma banda a  $457\text{ cm}^{-1}$  que é característica estiramento ZnO, observa-se um deslocamento dessa banda para as amostras Mn(1%)ZnO e Mn(3%)ZnO, para  $486$  e  $490\text{ cm}^{-1}$ , respetivamente. As bandas deslocam-se para uma zona de maior número de onda com o aumento da quantidade de  $\text{Mn}^{2+}$  na estrutura cristalina do ZnO.<sup>73</sup>

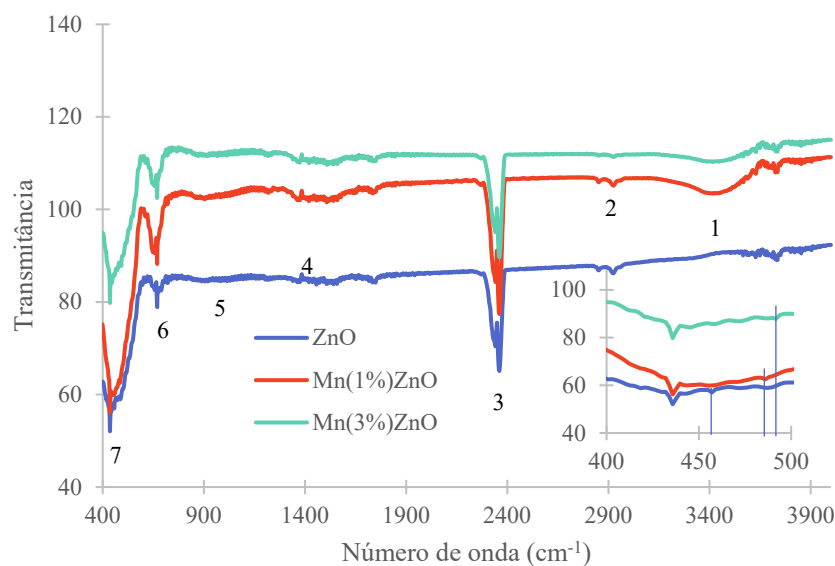


Figura 3.8- Espectros de FTIR para as amostras de ZnO preparadas.

As fibras modificadas foram igualmente caracterizadas por FTIR (Figura 3.9).

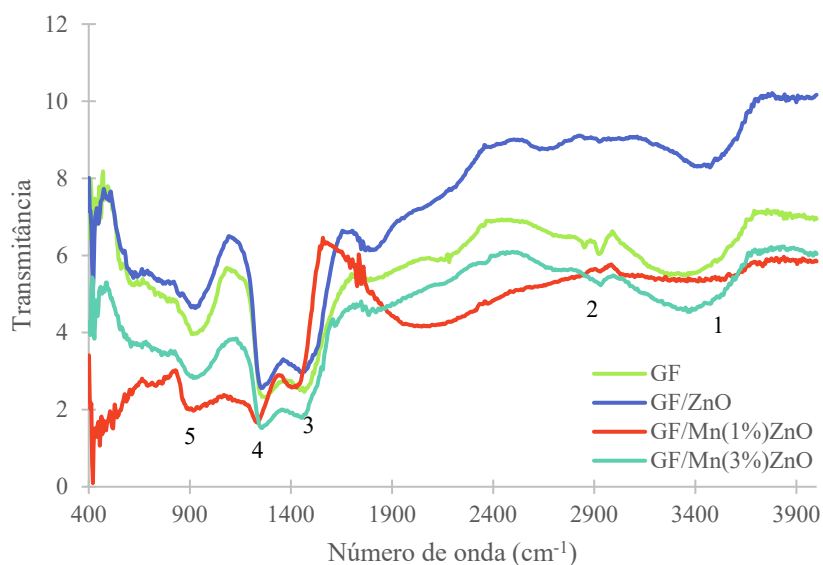


Figura 3.9- Espectros de FTIR para a fibra de vidro modificada com as NPs preparadas.

Com base na análise dos espectros e na literatura<sup>71,72,74,75</sup> foi possível identificar-se uma banda de absorção larga centrada a cerca de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à vibração de estiramento da ligação O-H da água e Si-OH (1); a  $2924$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  bandas de vibração de estiramento da ligação C-H (2); a cerca de  $1450\text{ cm}^{-1}$  é uma banda característica de óxidos (3); a  $1260\text{ cm}^{-1}$  observa-se um pico característico de Si-C (4); a cerca de  $960\text{-}1020$  é um pico característico de Si-O-Si (5); de  $670$  a  $400$  há uma grande sobreposição de picos que é a zona dos picos de estiramento do ZnO bem como a presença de Mn na rede cristalina de ZnO.

### 3.3 Estudo da remoção de poluentes

#### 3.3.1 Carbamazepina

##### -Adsorção

A adsorção da CMZ nas NPs foi avaliada durante 30 min de acordo com o procedimento descrito na secção 2.2.4. Na Figura 3.10 encontram-se os espectros obtidos para a solução de CMZ antes e após o período de adsorção em ZnO. O pico de absorvância máxima da CMZ ocorre ao comprimento de onda de 284 nm. Comparando os espectros para todas as amostras, pode concluir-se que a adsorção da CMZ nas amostras de ZnO e ZnO dopado desprezável.

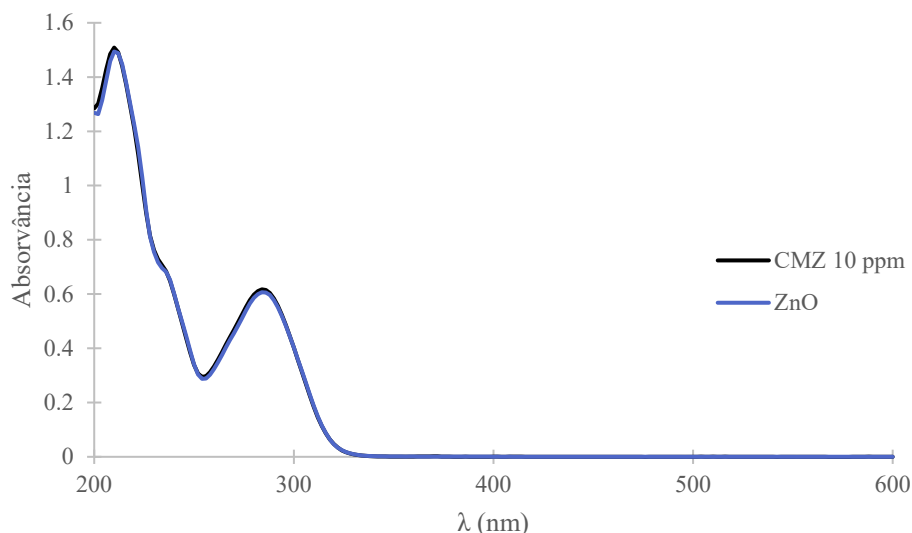


Figura 3.10- Espectros de absorvância para a solução de CMZ (10 ppm) antes e após 30 min de adsorção, usando a amostra ZnO.

##### -Fotodegradação catalítica da CMZ

Após o tempo de escuro foi iniciada a irradiação com radiação UV-vis (detalhes na secção 2.2.4). Na Figura 3.11 encontram-se os espectros de absorvância da solução de CMZ durante 45 min de irradiação e usando as nanopartículas de ZnO como catalisador.

Em apenas 45 min de irradiação, e na presença do ZnO foi possível remover cerca de 98% da CMZ em solução, correspondendo a um aumento de cerca de 58% em comparação com a degradação do mesmo poluente mas na ausência de catalisador (fotólise, em Anexo A na Figura A3).

Como o objetivo era avaliar o desempenho dos catalisadores sob irradiação menos energética, e por isso de mais baixo custo, as amostras foram seguidamente testadas sob radiação visível (detalhes na secção 2.2.4). Na Figura 3.12 encontram-se um exemplo dos espectros de absorvância da solução de CMZ usando ZnO como catalisador. Os espectros correspondentes ao uso das amostras dopadas como catalisadores, encontram-se em Anexo A, Figura A4.

Na Figura 3.13 estão representados os perfis ao longo do tempo para a degradação da CMZ com as NPs de ZnO, Mn(1%)ZnO e Mn(3%)ZnO, usando radiação visível. Na Tabela 3.3 encontra-se um resumo dos resultados obtidos durante estes ensaios.

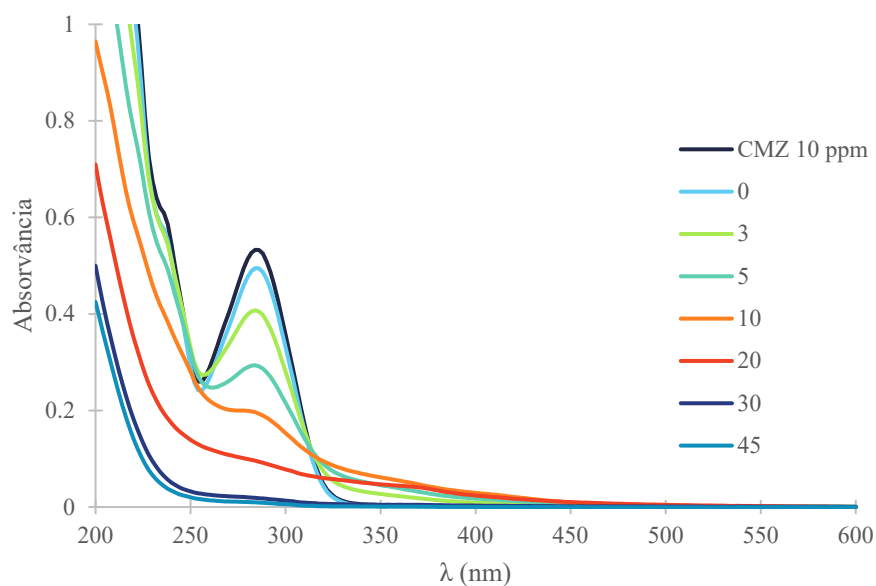


Figura 3.11- Espectros de absorvância para a degradação de CMZ usando ZnO como catalisador sob radiação UV-Vis.

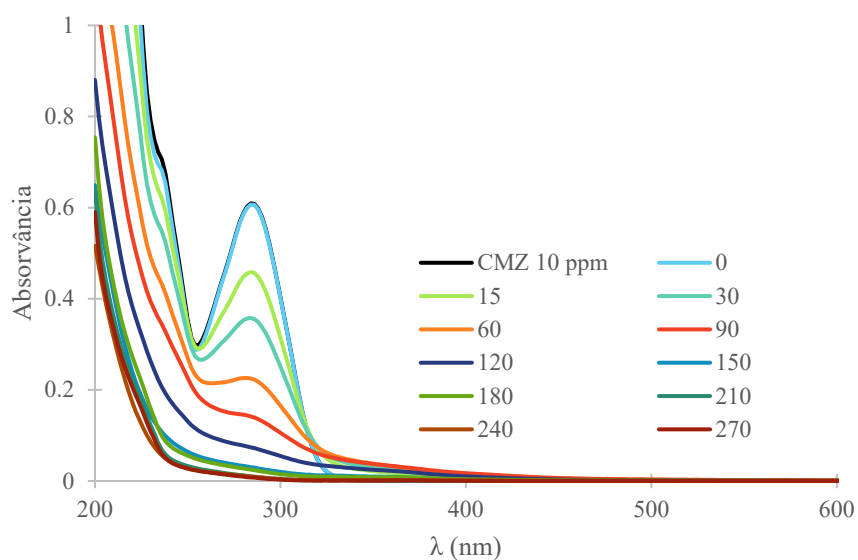


Figura 3.12-Espectros de absorvância para a degradação de CMZ sob radiação visível usando ZnO como catalisador.

Após 120 min de ensaio sob radiação visível obtém-se a seguinte ordem de desempenho dos catalisadores:  $\text{ZnO} > \text{Mn}(1\%)\text{ZnO} > \text{Mn}(3\%)\text{ZnO}$ . Com base na Figura 3.13 e na Tabela 3.3, pode concluir-se que o ZnO dopado com 1% e 3% de Mn tem uma atividade fotocatalítica inferior à do ZnO, ou seja, a dopagem deste catalisador, para esta reação específica, não se mostrou vantajosa.

Comparando a resposta sob radiação UV-vis e visível (Tabela 3.3), pode verificar-se que o ZnO apresenta um excelente desempenho para a degradação fotocatalítica da CMZ, sob radiação visível, alcançando cerca de 88 % de remoção após 120 min de irradiação.

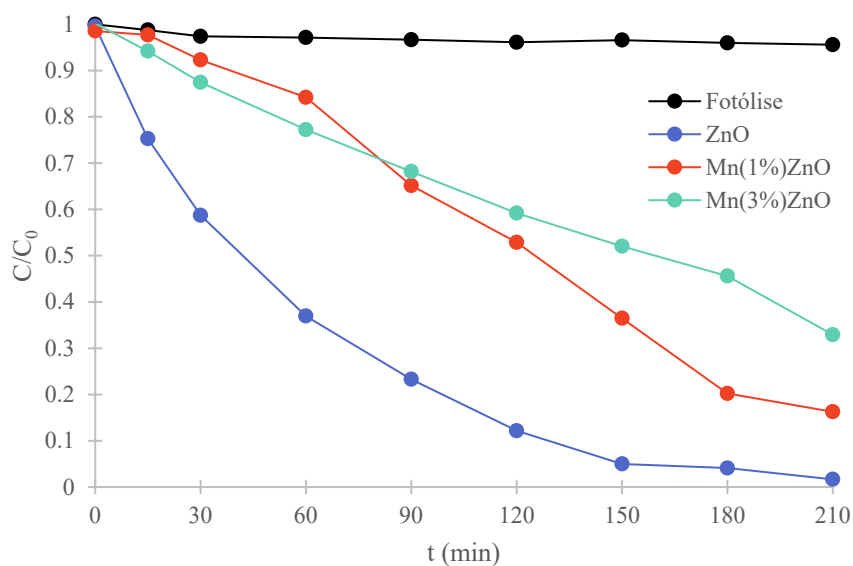


Figura 3.13-Perfis da degradação da CMZ ao longo do tempo com o ZnO e ZnO dopado com Mn (1% e 3%) sob radiação visível

Tabela 3.3-Percentagem de remoção de CMZ para os ensaios realizados usando as NPs preparadas como fotocatalisadores.

Amostra	Radiação/tempo	(%) de remoção
ZnO	UV-vis/45 min	98
Fotólise		40
ZnO	Visível/120 min	88
Mn(1%) ZnO		47
Mn(3%) ZnO		41
Fotólise		4

Considerando os resultados obtidos e uma vez que o ZnO mostrou possuir uma excelente atividade fotocatalítica para a degradação da CMZ, foram testados, para este mesmo processo, substratos, fibra de vidro e fibra de carbono, com este catalisador imobilizado na sua superfície. Na Figura 3.14 apresentam-se os perfis de concentração ao longo do tempo para os ensaios da degradação de CMZ sob radiação UV-vis usando estas amostras. As curvas de absorvância para estas degradações encontram-se no Anexo A, Figura A5.

Na Figura 3.14 observa-se que em apenas 75 min e usando a amostra de fibras de carbono modificadas com ZnO, CF/ZnO, consegue-se a remoção de cerca de 98% da CMZ. Este resultado é comparável com o desempenho obtido com a amostra de ZnO em pó aos 45 min (Figura 3.11). Curiosamente, as fibras de vidro modificadas apresentam uma resposta apenas ligeiramente superior à das fibras não modificadas (e à fotólise), Tabela 3.4.

A diferença verificada na performance catalítica das fibras modificadas, CF e GF, pode ser atribuída a uma quantidade distinta de nanopartículas imobilizadas. Este facto poderia ser facilmente comprovado por análise por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) das fibras após modificação. No entanto, até ao final da redação desta tese, não foi possível efetuar essas

análises por indisponibilidade do equipamento, e assim não foi possível concluir sobre a quantidade de nanopartículas semicondutoras imobilizadas em cada caso.

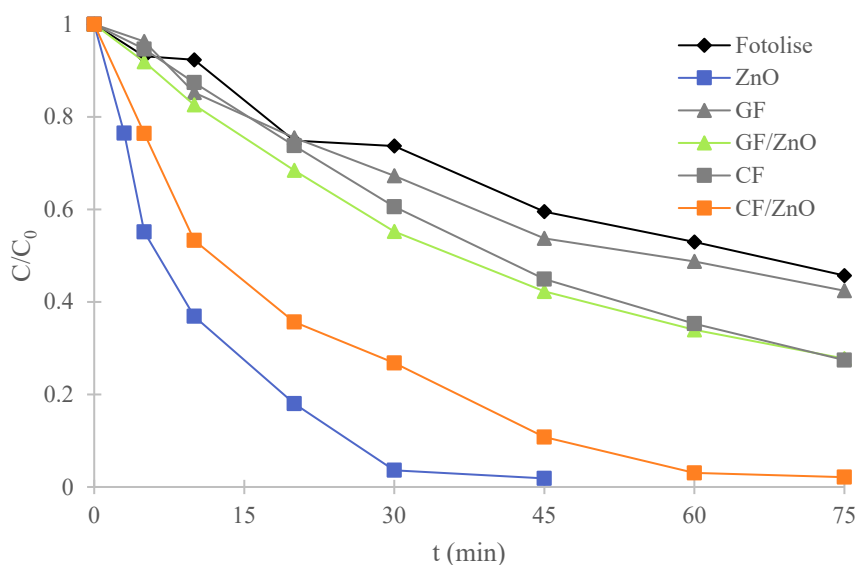


Figura 3.14- Perfis da degradação de CMZ, sob radiação UV-vis, usando como catalisador as NPs de ZnO, o ZnO suportado em fibras de vidro (GF) e em fibras de carbono (CF) e as fibras não modificadas.

Tabela 3.4- Percentagem de remoção de CMZ para os ensaios realizados sob radiação UV-vis e visível, usando NPs de ZnO suportado em fibras de carbono (CF) e fibras de vidro (GF).

Amostra	Radiação/tempo irradiação	(%) de remoção
GF	UV-vis/45 min	46
GF/ZnO		58
CF		55
CF/ZnO		89
Fotólise		41
CF/ZnO	Visível/120 min	37
Fotólise		4

A amostra de fibras modificadas que apresentou melhor desempenho fotocatalítico, sob radiação UV-vis, foi a CF/ZnO. Por essa razão esta mesma amostra, foi igualmente testada sob radiação visível. Nestas condições, e após 120 min de irradiação, foi possível a remoção de cerca de 37% da CMZ. As curvas de absorvância para estes ensaios encontram-se no Anexo A, Figura A6.

### 3.3.2 Diclofenac -Adsorção

A adsorção de diclofenac, DCF, nas NPs preparadas foi igualmente testada durante 30 min de acordo com os detalhes incluídos na secção 2.2.4. O pico de absorvância máxima do DCF ocorre a um comprimento de onda de 276 nm. O DCF praticamente não é adsorvido em nenhuma das NPs de óxido de zinco. Perante este resultado considerou-se que os 30 min são suficientes para que ocorra equilíbrio de adsorção/desadsorção, antes do início da irradiação.



### -Fotodegradação catalítica do Diclofenac

Na Figura 3.15 encontram-se espectros de absorvância obtidos para a solução de DCF durante a irradiação com luz UV-vis e na presença da amostra de ZnO. Neste caso, a formação de subprodutos de degradação do DCF, que também absorvem na mesma gama de comprimentos de onda do DCF, como a 2,6-dicloroanilina, o 2-aminofenol, o 2-nitrofenol, o pirogallol, e o pyrocatecol<sup>76</sup>, não permitem uma análise detalhada dos perfis de concentração ao longo do tempo. Assim sendo, os espectros obtidos para os tempos  $t = 20$  e  $30$  min, e para os diferentes catalisadores em pós preparados, encontram-se nas Figura 3.16 (A e B), respetivamente. Os espectros obtidos para as restantes amostras encontram-se em Anexo A, Figura A7.

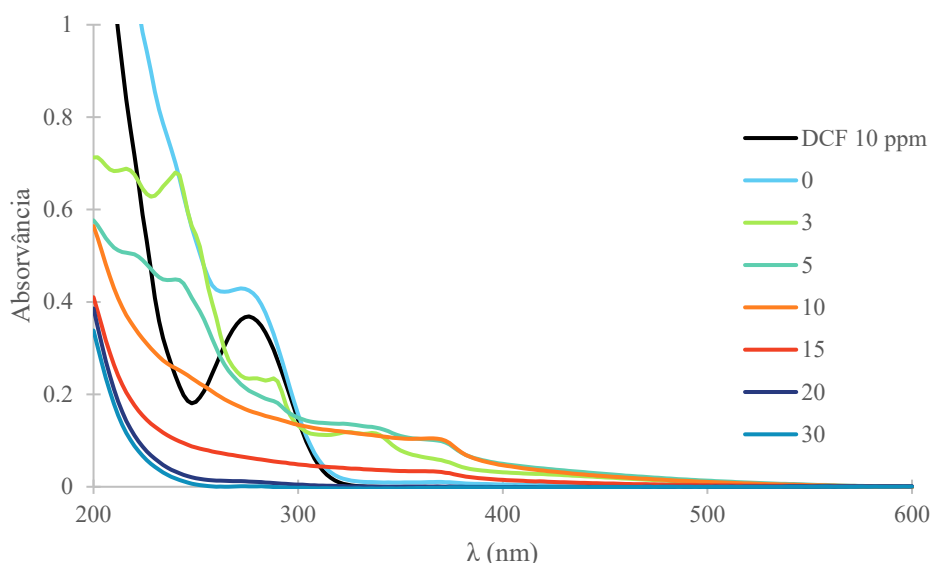


Figura 3.15- Espectros absorvância para a degradação de DCF sob radiação UV-vis usando ZnO como catalisador.

Em apenas 30 min de irradiação, o ZnO permitiu a remoção da totalidade de DCF presente em solução, um aumento bastante significativo quando comparado com a degradação na ausência de catalisador (fotólise).

Verifica-se que o ZnO permite a degradação mais rápida do DCF e dos seus produtos de degradação (Figura 3.16A e B), que absorvem na gama de comprimentos de onda estudada. De facto, para 30 min de irradiação já não são visíveis quaisquer sinais de produto no espectro eletrónico da solução. Para além disso verifica-se, tal como para a CMZ, que a dopagem das nanopartículas de óxido de zinco com manganês, não se mostrou vantajosa, em especial na amostra Mn(3%)ZnO. A amostra Mn(1%)ZnO apesar de ser menos catalítica que o ZnO, como se verifica na Figura 3.16 A, no final do ensaio fotocatalítico apresenta o mesmo resultado.

Para estudar o possível efeito da radiação neste processo de degradação, os ensaios foram também realizados usando radiação visível (Figura 3.17). Os espectros obtidos durante o período de irradiação e para todas as amostras analisadas encontram-se no Anexo A, Figura A8. Após 90 min de fotodegradação, observa-se o mesmo comportamento da fotodegradação sob radiação UV-vis, o melhor fotocatalisador é o ZnO.

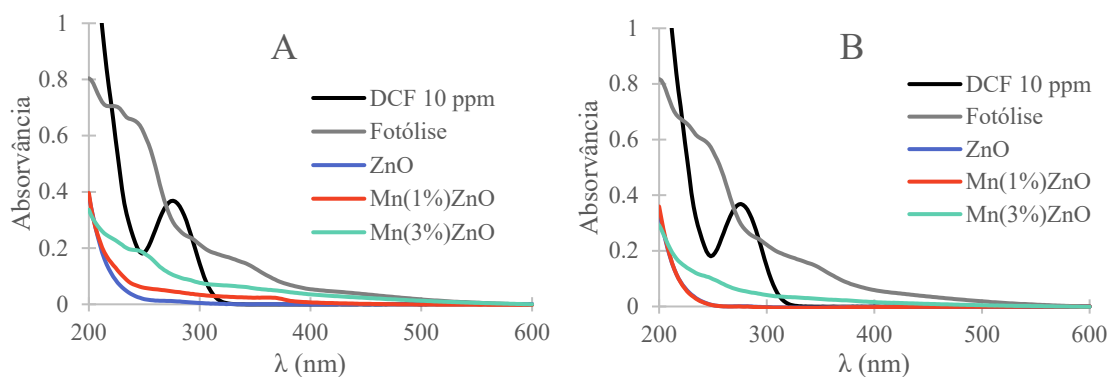


Figura 3.16-Espetros de absorvância para a degradação de DCF, sob radiação UV-vis. A)  $t=20$  min e B)  $t=30$  min para todas as amostras avaliadas.

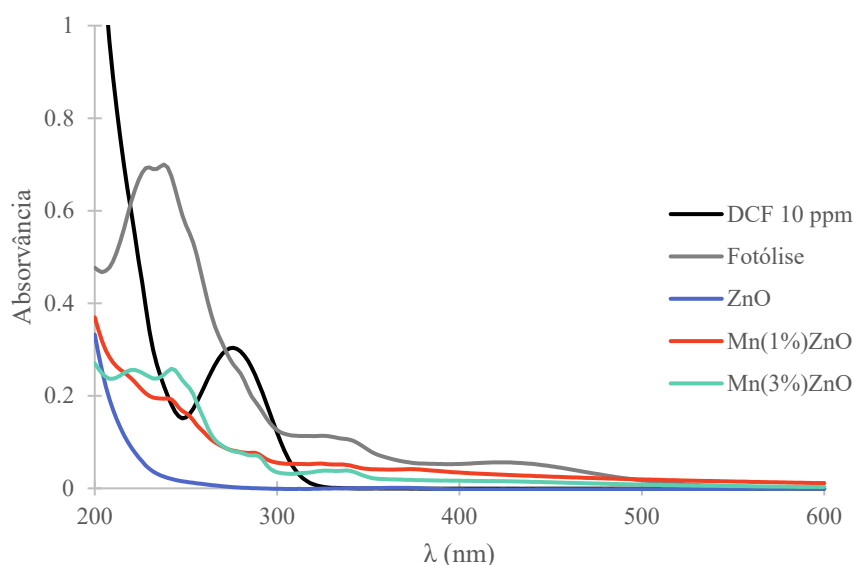


Figura 3.17- Espetros de absorvância para a degradação de DCF sob radiação visível para  $t=90$  min.

Tendo por base estes resultados, a degradação do DCF, e tal como aconteceu para a degradação da CMZ, foi ainda estudada usando fibras modificadas com ZnO; foram usadas as amostras GF/ZnO e CF/ZnO sob irradiação UV-vis durante 75 min, Figura 3.18. A totalidade dos espectros de absorvância obtidos no decorrer das degradações encontram-se no Anexo A, Figura A9. É possível afirmar que os substratos têm a presença de ZnO na sua superfície, uma vez que as substratos modificadas apresentam uma performance fotocatalítica superior aos substratos não modificados. Para além disso, a fibra de carbono modificada, CF/ZnO, é o melhor fotocatalisador.

Tendo em conta que sob radiação UV-vis, a melhor amostra foi a CF/ZnO, o que pode querer dizer que há uma maior quantidade de NPs imobilizada na sua superfície, foi então realizado um ensaio sob radiação visível (espectros no Anexo A, Figura A10), cujos espectros obtidos ao tempo  $t=240$  min se encontram na Figura 3.19.

Ainda que seja necessário um tempo de irradiação mais longo do que o usado para as amostras em pó (devido à menor quantidade de NPs imobilizadas nas fibras), a amostra CF/ZnO apresentou o melhor desempenho fotocatalítico sob radiação UV-vis. Por outro lado, sob radiação visível a resposta das fibras de carbono modificadas com ZnO é muito fraca e comparável à da fotólise. Este resultado sugere que sob radiação visível, menos energética, a

(pouca) quantidade de NPs imobilizadas não é suficiente para se obter uma degradação significativa do DCF e dos seus produtos de degradação.

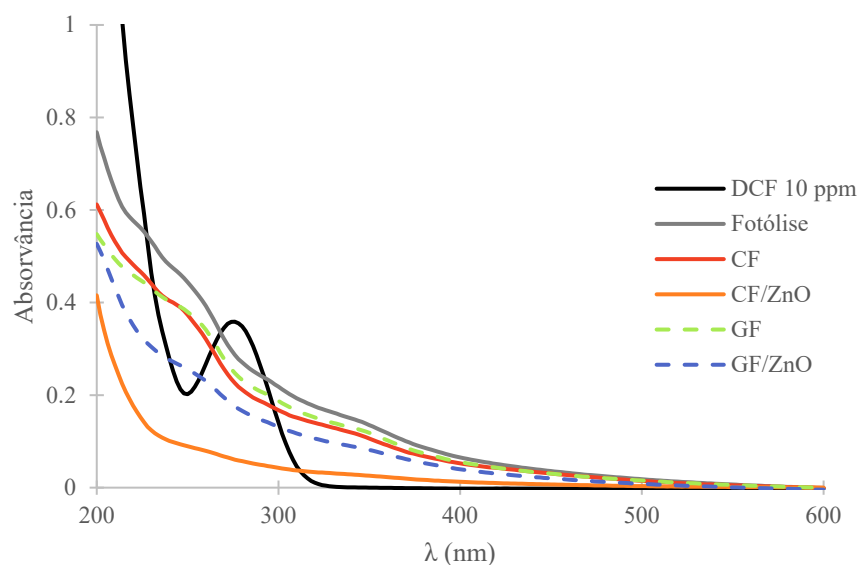


Figura 3.18-Espectros de absorvância para a degradação de DCF usando as fibras modificadas ao tempo  $t= 75\text{min}$ , sob radiação UV-vis.

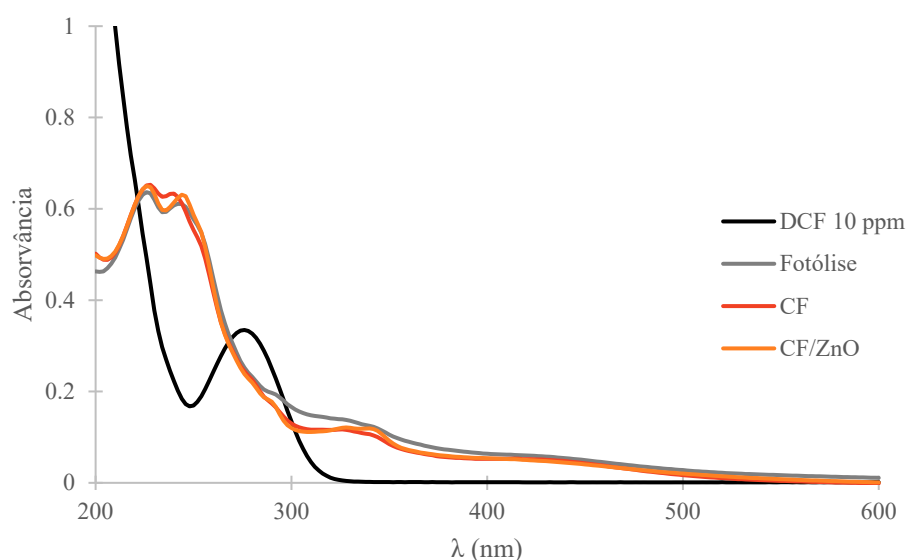


Figura 3.19- Espectros de absorvância para a degradação de DCF usando as fibras modificadas ao tempo  $t= 240\text{ min}$ , sob radiação visível.

### 3.3.3 HPLC

Para melhor avaliar, e quantificar, a CMZ degradada durante os ensaios realizados, foi decidido analisar por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) as alíquotas dos 2 ensaios efetuados com ZnO, de acordo com os detalhes enunciados na secção 2.3. Na Figura 3.20 encontram-se os resultados referentes ao ensaio realizado com radiação (A) UV-vis e (B) visível. No Anexo A, Figura A11, encontra-se um cromatograma de HPLC típico da CMZ no decorrer da fotodegradação para o tempo de irradiação de  $t = 10\text{ min}$  sob radiação UV-vis usando ZnO como catalisador.

Tanto na fotodegradação catalítica usando radiação UV-vis como usando radiação visível é possível observar a diminuição da concentração de CMZ ao longo do tempo. Na Figura 3.20 (A) pode-se verificar que sob radiação UV-vis a CMZ é facilmente degradada não se detectando este composto (com tempo de retenção,  $t_R$ , de 10,9 min) em solução após 10 min de irradiação, mas nos resultados obtidos diretamente por UV-Vis, aos 10 min ainda só foi degradado cerca de 64% do poluente, sugerindo que até ao fim do ensaio fotocatalítico se esteja a degradar subprodutos. Na Figura 3.20 (B) pode verificar-se que sob radiação visível, a CMZ não é detetada em solução a partir dos 90 min de irradiação, os resultados obtidos diretamente por UV-vis sugerem que ainda há presença poluente após os 90 min, assim sendo, após os 90 min degrada-se apenas subprodutos.

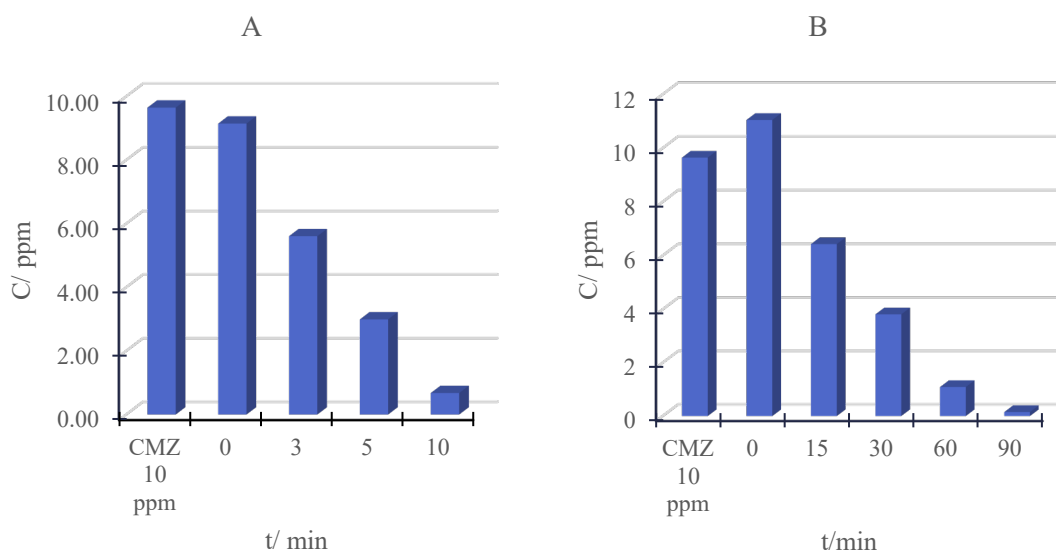


Figura 3.20- Concentração da CMZ durante: (A) 10 min de degradação sob radiação UV-vis e (B) 90 min de degradação sob radiação visível, usando ZnO como catalisador.

Para uma melhor compreensão da degradação de CMZ sob radiação UV-vis, foram analisados os dados relativos a todos os subprodutos detetados na análise de HPLC. Foram detetados 23 subprodutos, mostrando-se na Figura 3.21 os 12 que se formaram em maiores quantidades (as áreas dos restantes são inferiores a 2%). Na Tabela 3.5 encontram-se os valores de  $t_R$  para os 12 subprodutos. Neste caso, não foi possível representar a variação da concentração de cada intermediário ao longo do tempo, apresentando-se os valores de área, sendo que, para cada amostra, a soma da área de todos os produtos a um dado tempo foi considerada igual a 100%.

Durante os primeiros 10 min de irradiação há o surgimento de uma grande quantidade de subprodutos, sendo que os que se encontram em maior quantidade são: (1), (3), (8) e (9). Após os 20 min, há uma maior incidência nos subprodutos de (10) a (12). Embora não tenha sido possível identificar estes produtos, recorrendo à literatura<sup>77-79</sup> foi possível compilar os dados incluídos na Tabela 3.6 onde constam alguns dos subprodutos frequentemente identificados como intermediários da degradação fotocatalítica da CMZ sob radiação UV-vis e visível.

Tabela 3.5- Subprodutos da CMZ e respectivos tempos de retenção.

Subproduto	t <sub>R</sub> (min)	Subproduto	t <sub>R</sub> (min)
1	5,9	7	2,9
2	5,2	8	2,8
3	5,0	9	2,4
4	3,6	10	2,3
5	3,4	11	2,2
6	3,2	12	2,1

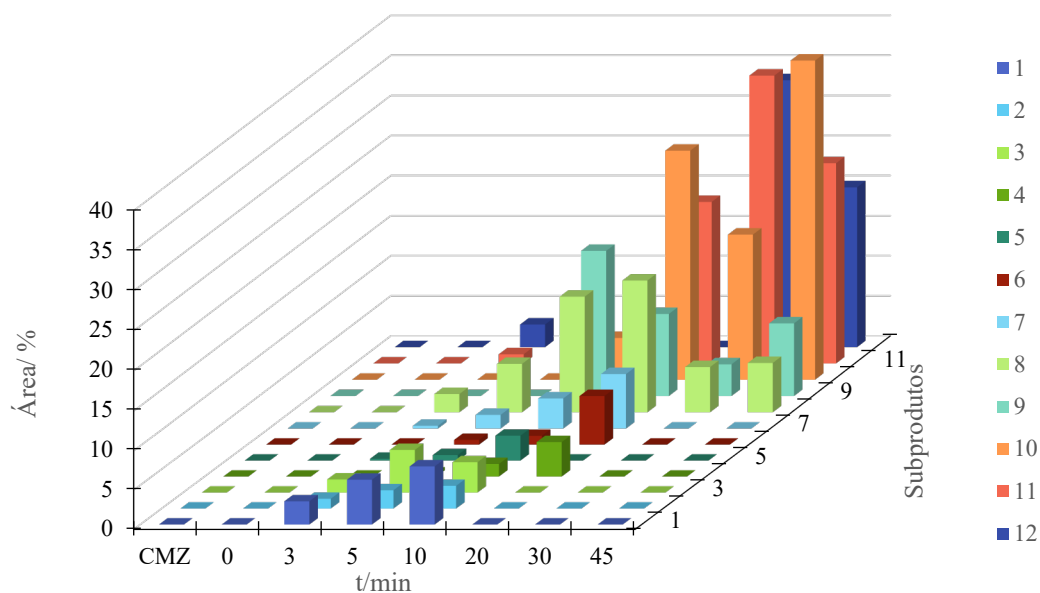


Figura 3.21- Percentagem relativa de subprodutos da degradação de CMZ durante 45 min sob radiação UV-vis, usando ZnO como catalisador.

Tabela 3.6- Identificação de possíveis subprodutos da degradação da CMZ sob radiação UV-vis.

Estrutura	Fórmula	Estrutura	Fórmula
	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>		C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO

#### 4 $\text{TiO}_2$ e substratos modificados: síntese, caracterização e estudos de remoção de poluentes

Como um dos objetivos deste trabalho foi a imobilização de catalisadores em substratos para, posteriormente, poderem ser aplicados na remoção de poluentes, foram usadas 3 fibras diferentes, de vidro, de carbono e de algodão, para imobilizar as 3 amostras de nanopartículas preparadas,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$  e  $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$ . As condições experimentais usadas ( $200^\circ\text{C}$ , 6 h) não permitiram a utilização de fibras de algodão pois este suporte não é estável nestas condições. Assim, foi decidido preparar as mesmas amostras, mas usando condições de síntese mais suaves e compatíveis com o algodão,  $160^\circ\text{C}$  e 12 horas. Aparentemente, e tendo em conta a coloração apresentada por cada uma destas amostras (Figura 4.1) e independentemente das condições de síntese, a incorporação do Mn foi bem sucedida. No que diz respeito às fibras modificadas, os resultados obtidos foram similares embora neste caso as diferenças de tonalidade não sejam tão perceptíveis (Figura 4.2).

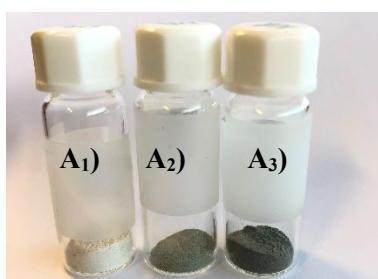


Figura 4.1- Fotografias das nanopartículas preparadas. A<sub>1</sub>)  $\text{TiO}_2$ , A<sub>2</sub>)  $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$  e A<sub>3</sub>)  $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$ .

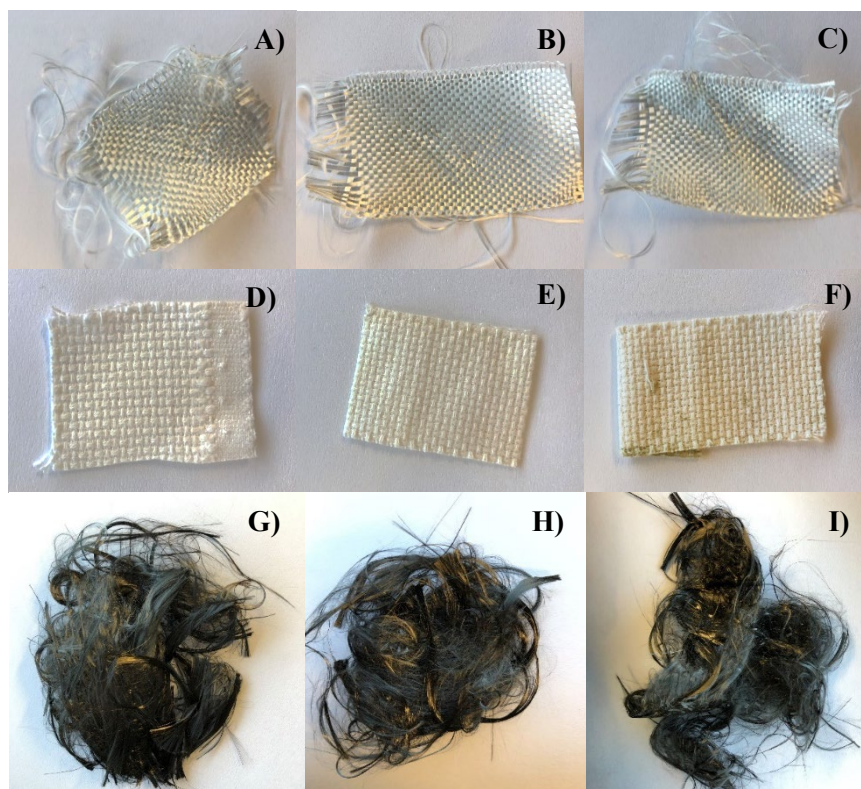


Figura 4.2-Fotografias das fibras modificadas: A) GF/ $\text{TiO}_2$ , B) GF/ $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$ , C) GF/ $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$ , D) Cot/ $\text{TiO}_2$ , E) Cot/ $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$ , F) Cot/ $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$ , G) CF/ $\text{TiO}_2$ , H) CF/ $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$  e I) CF/ $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$ .

Após a preparação de todas as amostras, estas foram analisadas por diversas técnicas instrumentais que permitiram a sua caracterização estrutural, morfológica e ótica. Como se

verificou que as condições de síntese não influenciaram as propriedades das amostras, foi decidido considerar apenas amostras preparadas a 200 °C durante 6 horas. Para as amostras preparadas na presença de fibras de algodão, e embora seja usada a mesma designação, TiO<sub>2</sub>, Mn(1%)TiO<sub>2</sub> e Mn(3%)TiO<sub>2</sub>, as amostras foram obtidas por tratamento a 160 °C durante 12 horas.

#### 4.1 Caracterização ótica

Tal como no capítulo anterior, as propriedades óticas das amostras preparadas foram caracterizadas por espectroscopia de refletância difusa, DRS. Com o auxílio da função de Kubelka-Munk (Equação 2.3), foi possível converter a refletância (R) em unidades de absorvância ( $F_{KM}$ ), obtendo-se assim as curvas apresentadas na Figura 4.3.

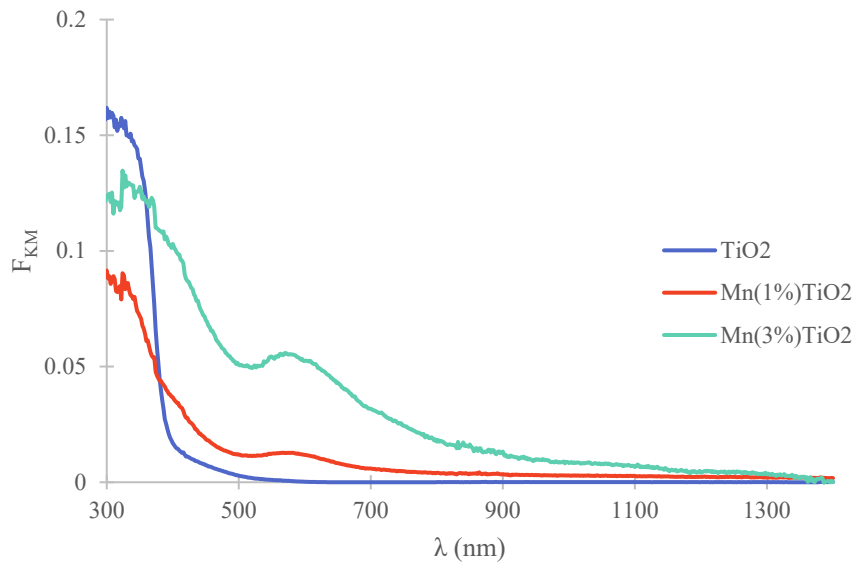


Figura 4.3- Espectros de absorvância após conversão da refletância difusa em absorvância para as amostras de TiO<sub>2</sub> dopadas e não dopadas.

Na Figura 4.3 observa-se que a amostra TiO<sub>2</sub>, absorve na gama de comprimento de onda do ultravioleta (300-400 nm). Pela observação desta mesma figura também se pode concluir que o TiO<sub>2</sub> está, de facto, dopado pois as NPs contendo Mn, começam a absorver numa gama mais larga de comprimento de onda, ou seja, há uma deslocação da banda de absorção para o visível. O desvio que se observa nestas amostras é normalmente observado quando ocorre dopagem com elementos metálicos, como é o caso.<sup>50</sup> Este desvio confirma que há uma pequena quantidade de Mn que pode estar incorporada na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>.<sup>50</sup> Quando o Mn foi incorporado na rede cristalina do podem ter sido criados níveis intermediários entre a BV e a BC, o que pode levar a uma alteração da energia de hiato ótico,  $E_g$ .<sup>50,69,70</sup>

Na Tabela 4.1 encontram-se os valores de  $E_g$  calculados para as NPs com base no exemplo de cálculo apresentado em Anexo B e nas equações 2.3 e 2.4, (secção 2.3). O valor de  $n$  para as amostras de TiO<sub>2</sub> é de  $1/2$  pois este semiconductor tem uma transição indireta.<sup>38</sup> As curvas de Tauc correspondentes encontram-se no Anexo B (Figura B1).



Tabela 4.1- Valores de energia de hiato ótico para as amostras de  $\text{TiO}_2$  preparadas.

Amostras	$E_g(\text{eV})$
$\text{TiO}_2$	3,26
$\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$	3,06
$\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$	2,46

Com base na Tabela 4.1 observamos um deslocamento para o vermelho, menor energia, quando o  $\text{TiO}_2$  se encontra dopado. Ou seja, é necessária uma menor energia para excitar os  $e^-$ , esta diminuição reafirma que há uma incorporação de Mn na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ , criando níveis de energia intermédios na zona proibida do  $\text{TiO}_2$ .

No caso das fibras de carbono, e como o substrato absorve em toda a gama da radiação visível, não foi possível a avaliação da modificação das fibras, pois nada se consegue concluir pela observação dos espectros.

Na Figura 4.4 podem-se observar os espectros de absorvância obtidos para as amostras de fibra de vidro e de algodão modificadas com as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

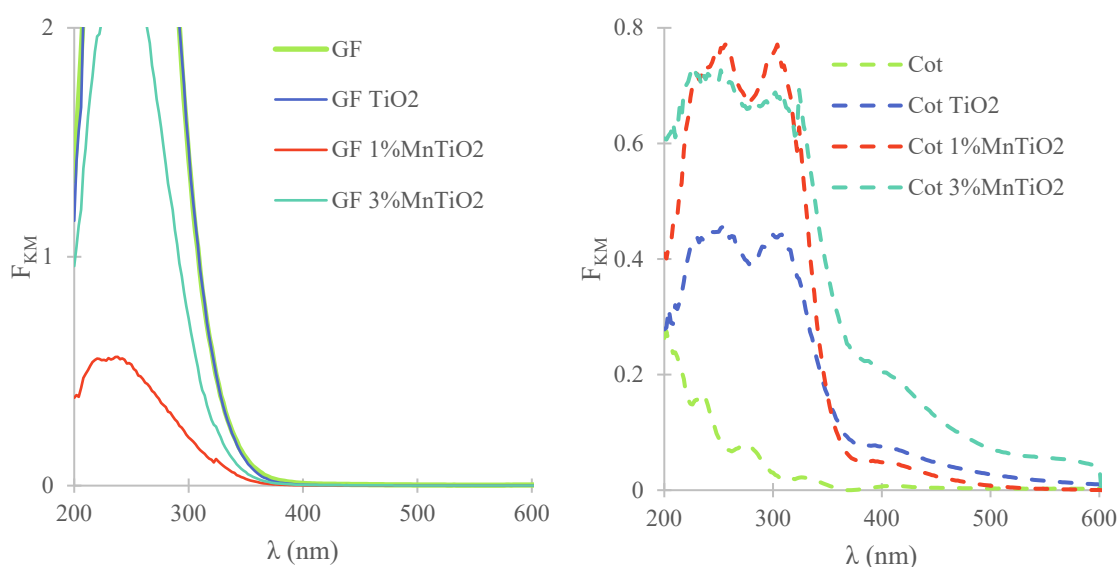


Figura 4.4- Espectros de absorvância após conversão da refletância difusa em absorvância para as fibras de vidro e de algodão, modificadas com  $\text{TiO}_2$  dopado e não dopado com manganês.

Apesar de a olho nu não ser visível nenhum sinal da imobilização das NPs nas fibras (a fibra manteve-se branca), analisando os espectros das amostras de GF modificadas verificou-se que o perfil de absorção se alterou, o que sugere que efetivamente ocorreu imobilização das NPs pretendidas.

Por outro lado, no caso das amostras de Cot observam-se diferenças entre os espectros do algodão não modificado, Cot, e do mesmo após modificação. Neste último caso começa a ser visível a absorção na mesma gama de comprimentos de onda das NPs de  $\text{TiO}_2$  absorvem, permitindo assim concluir que, neste caso, a modificação do substrato foi bem sucedida.



Os valores de energia de hiato ótico das amostras de algodão modificadas, foram calculados e encontram-se compilados na Tabela 4.2. As curvas de Tauc encontram-se no Anexo B (Figura B2).

Tabela 4.2- Valores de energia de hiato ótico obtido,  $E_g$ , para as amostras de algodão modificado com  $\text{TiO}_2$  não dopado e dopado com manganês.

Amostra	$E_g$ (eV)
Cot/ $\text{TiO}_2$	3,55
Cot/Mn(1%) $\text{TiO}_2$	3,63
Cot/Mn(3%) $\text{TiO}_2$	2,62

Com base na Tabela 4.2 e comparando com os valores de energia de hiato ótico já calculados para as NPs (Tabela 4.1), é possível afirmar que as NPs quando se encontram na superfície do algodão, apresentam uma energia de hiato ótico superior às mesmas quando preparadas na ausência de suporte. Ou seja, há um deslocamento para o azul, maior energia, de aproximadamente 0,3 eV, para o  $\text{TiO}_2$  não dopado e mais acentuado de cerca de 0,7 e 0,9 eV, para o  $\text{TiO}_2$  dopado com 1% e 3% de Mn, respetivamente. Estes desvios podem ser devidos a possíveis efeitos de confinamento quântico, ou seja, o tamanho das NPs diminui quando crescem na superfície do algodão e, conseqüentemente, o  $E_g$  aumenta.<sup>38</sup>

## 4.2 Caracterização morfológica e estrutural

Na Figura 4.5 encontram-se os difratogramas de raios-X de pós obtidos para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas.

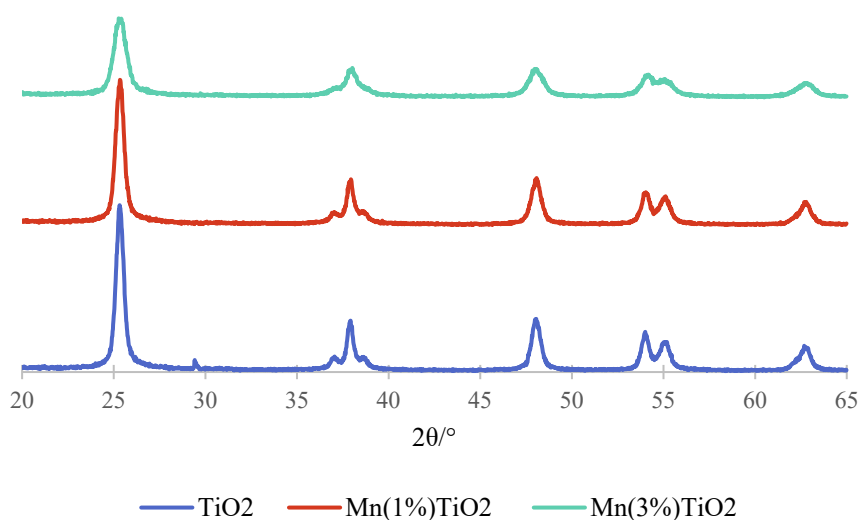


Figura 4.5- Difratogramas de raios-X de pós para as amostras de  $\text{TiO}_2$  preparadas.

Com base na Figura 4.5 verifica-se que todas as amostras de  $\text{TiO}_2$  preparadas (dopado e não dopado) apresentam picos característicos da fase *anatase* do óxido de titânio (ICDD PDF4 file: 21-1272, Anexo B, Figura B3). Nos difratogramas obtidos para as amostras Mn(1%) $\text{TiO}_2$  e Mn(3%) $\text{TiO}_2$  não se observa a presença de outras fases cristalinas pelo que se pode afirmar que

não houve formação, pelo menos em quantidade mensurável, de óxido de manganês. Com base na Figura 4.5 e nos valores incluídos na Tabela 4.3, e considerando o pico de maior intensidade, 25,2540°, observamos que há um deslocamento positivo do pico em relação ao TiO<sub>2</sub>. Este desvio é também acompanhado por uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento da quantidade de Mn presente, o que sugere que quando os íons Mn<sup>+2</sup> se incorporam na rede cristalina, criam uma distorção, o que leva a uma diminuição da simetria do cristal e por sua vez a uma diminuição do tamanho da cristalite, como se vai poder observar na Tabela 4.4.<sup>80,81</sup> O TiO<sub>2</sub> apresenta um pico a 29,3864° que se pode dever a uma contaminação, pois este não está presente em mais nenhuma amostra, não pode ser associado a nenhuma outra fase do TiO<sub>2</sub>, *rutilo* ou *brookita*, nem ao óxido de manganês.

Tabela 4.3- Picos de difração de raios-X de pós para as NPs de dióxido de titânio preparadas.

Amostra	TiO <sub>2</sub>	Mn(1%)TiO <sub>2</sub>	Mn(3%)TiO <sub>2</sub>
2θ/°	25,2540	25,3013	25,3961
	37,0212	37,0710	37,2249
	37,8645	37,9472	38,0538
	38,6254	38,4801	---
	48,0395	48,0592	48,1065
	54,0620	54,0032	54,1216
	55,1345	55,0334	55,0452
	62,7611	62,6706	62,7298

O tamanho das cristalites das amostras, foi calculado recorrendo-se à Equação 2.2 (Tabela 4.4). O maior raio de cristalite, 14,08 nm, pertence ao TiO<sub>2</sub>, também se observa que quanto maior a quantidade de Mn incorporada na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>, menor o raio, 13,70 e 8,34 nm para 1% e 3% de Mn, respetivamente.

Tabela 4.4- Tamanho das nanocristalites e áreas superficiais das amostras preparadas.

Amostra	D (nm)	A (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	14,08	75,008
Mn(1%)TiO <sub>2</sub>	13,70	62,320
Mn(3%)TiO <sub>2</sub>	8,34	112,584

Os valores de área superficial do TiO<sub>2</sub> dopado e não dopado, incluídos na Tabela 4.4, foram obtidos usando o método B.E.T.. O TiO<sub>2</sub> dopado com 1% de Mn possui uma menor área superficial quando comparado com o TiO<sub>2</sub>, mas, o tamanho da cristalite é similar à do TiO<sub>2</sub>. Contudo, quando é dopado com uma maior quantidade de Mn (3%) a área superficial aumenta consideravelmente, ou seja, o tamanho da cristalite diminui quando comparada com o TiO<sub>2</sub>.

Na Figura 4.6 encontram-se os difratogramas, para o intervalo de 2θ de 20-30° para o Cot/TiO<sub>2</sub>, o Cot não modificado e as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. A aquisição dos dados foi feita apenas neste intervalo de 2θ pois é onde aparece o pico mais intenso da amostra de TiO<sub>2</sub> (2θ = 25,43°). Desta forma é possível verificar se este pico está presente no substrato modificado.

Ao analisar a Figura 4.6 observa-se a existência de um pico a 22,94°, que é característico do algodão (plano (002) da celulose)<sup>38,82</sup> mas não se observa o do TiO<sub>2</sub> a cerca de 25,2540°. Desta forma pode concluir-se que por DRX, não se consegue confirmar a modificação do algodão, muito provavelmente devido à pequena quantidade de partículas imobilizadas. Uma resposta semelhante foi obtida para os substratos de fibra de carbono, onde também não foi possível detetar-se, por

esta técnica, a presença da NPs imobilizadas. No entanto, a possibilidade de imobilização a possibilidade de imobilização de NPs de  $\text{TiO}_2$  usando o método experimental utilizado neste trabalho, foi anteriormente reportada para fibras de algodão<sup>38</sup> e confirmada para fibras de carbono (relatório de André Lima e de Clara Pioger, dados não publicados) por microscopia eletrônica de varrimento.

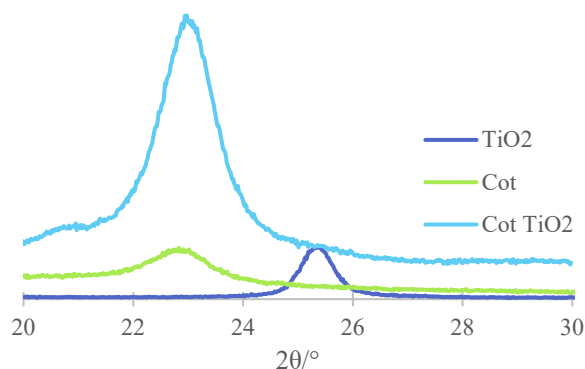


Figura 4.6-Difratogramas de raios-X de pós para as amostras de algodão antes e após ser modificado com  $\text{TiO}_2$ .

Na Figura 4.7 encontram-se as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para as amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado com 1% e 3% de Mn.

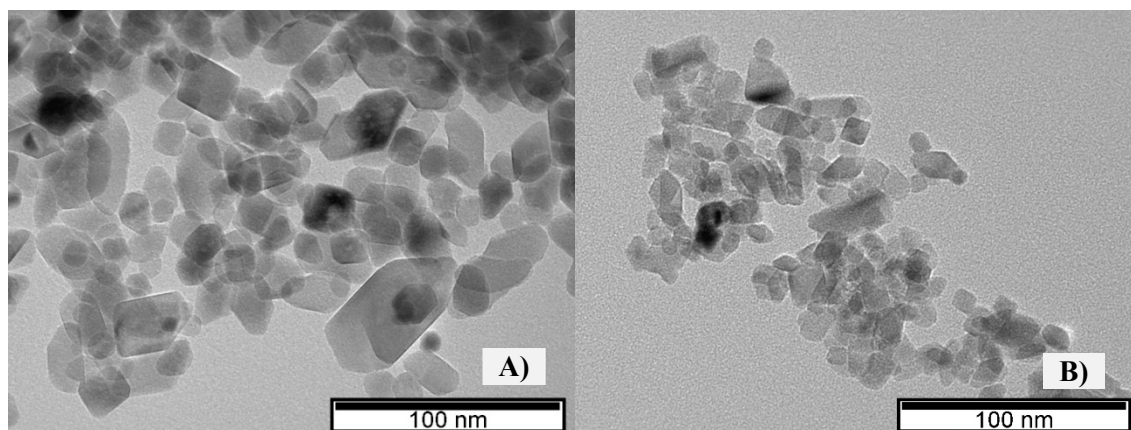


Figura 4.7- Imagens de TEM para as amostras preparadas: A)  $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$  e B)  $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$ .

A forma e o tamanho das NPs de  $\text{TiO}_2$  dopado com 1% de manganês é muito semelhante às de  $\text{TiO}_2$  não dopado e já reportado na literatura ( $12 \pm 2$  nm).<sup>38</sup> O  $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$  apresenta uma morfologia do tipo esferoide com um tamanho médio de  $13 \pm 3$  nm e, por vezes, umas partículas mais alongadas de tamanho superior. A amostra de  $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$  apresenta o mesmo tipo de morfologia mas, um tamanho médio menor,  $7 \pm 3$  nm. O tamanho das NPs foi medido com o auxílio do software ImageJ numa média de 70 partículas por amostra.

Os valores dos tamanhos médio das NPs preparadas (Tabela 4.5) estão de acordo com os tamanhos de cristalite calculados usando a equação de Scherrer, Equação 2.2, (Tabela 4.4). Por exemplo, para o  $\text{TiO}_2$  foi obtido um tamanho de cristalite igual a 14,08 nm e o tamanho médio da NPs é  $12 \pm 2$  nm. Os tamanhos de cristalite para as partículas de  $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$  e  $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$  são, 13,69 e 8,34, respetivamente, que também estão de acordo com os valores apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Tamanho médio das NPs preparadas, obtido com base nas imagens de TEM.

Amostra	d/ nm
TiO <sub>2</sub>	12± 2*
Mn(1%)TiO <sub>2</sub>	13± 3
Mn(3%)TiO <sub>2</sub>	7± 3

\*- retirado da referência 34

As NPs foram também caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), como se ilustra na Figura 5.8.

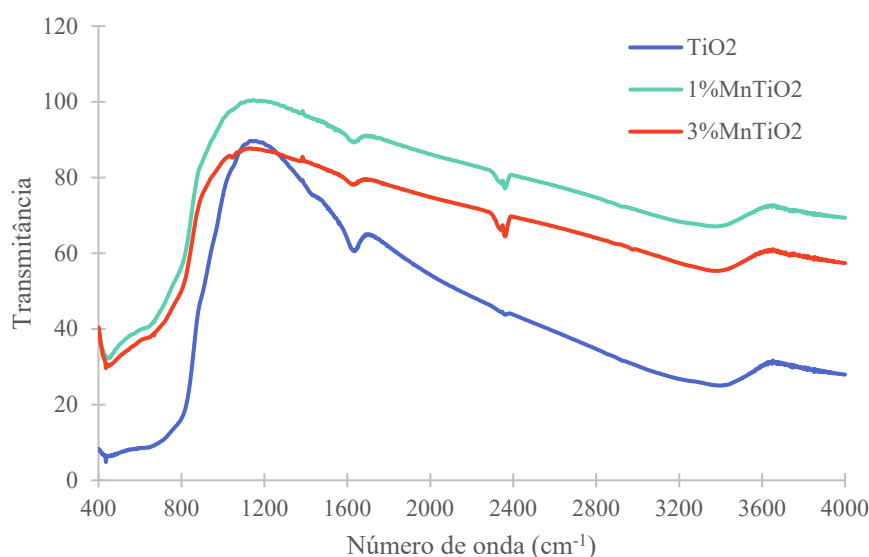


Figura 4.8-Espetros de FTIR para as amostras de TiO<sub>2</sub> dopado e não dopado com manganês.

Nos espectros do TiO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Mn, pode-se observar uma banda alargada entre os 400 e 880 cm<sup>-1</sup> que se deve a uma sobreposição de várias bandas atribuídas a diferentes modos de vibração das ligações Ti-O-Ti e Ti-O.<sup>40,41</sup> Para as NPs dopadas, pode também incluir bandas a cerca de 450 cm<sup>-1</sup> e a 667 cm<sup>-1</sup>, que são características de uma possível formação de ligações Mn-O-Ti.<sup>41</sup> A banda a cerca de 3400 cm<sup>-1</sup> é característica da região de estiramentos dos grupos hidroxilo com ligações de hidrogénio e absorção química da água, enquanto que a banda a 1635 cm<sup>-1</sup> corresponde ao dobramentos do grupo hidroxilo quando ocorre adsorção física da água.<sup>83</sup> Para além disso no TiO<sub>2</sub> é ainda detetada uma banda a cerca de 1454 cm<sup>-1</sup> que se pode dever à presença de grupos O-H e Ti-OH.<sup>84</sup> É ainda importante referir que as bandas características da ligação Ti-O são mais intensas para o TiO<sub>2</sub> não dopado do que para as amostras dopadas, podendo sugerir influência do manganês. Contudo, não é possível distinguir as vibrações características para a ligação Mn-O, muito provavelmente devido à muito pequena quantidade de Mn presente nas amostras. No que se refere às fibras modificadas, não foi possível concluir nada sobre a presença das NPs por esta técnica (Anexo B, Figura B4).

### 4.3 Estudo da remoção de poluentes

#### 4.3.1 Carbamazepina

##### -Adsorção

A adsorção da CMZ nas NPs foi avaliada durante 30 min de acordo com o procedimento descrito na seção 2.2.4. O pico de absorvância máxima da CMZ ocorre a um comprimento de onda de 284 nm, como se mostrou no Capítulo 3. A análise dos espectros obtidos para as soluções, antes e após o período de adsorção, mostrou que não ocorreu qualquer adsorção de CMZ na superfície das NPs de  $\text{TiO}_2$  (os espectros de absorção encontram-se no Anexo B, Figura B5).

##### -Fotodegradação catalítica da Carbamazepina

Todas as amostras preparadas foram usadas como catalisadores. Após o tempo de escuro (30 min) foi iniciada a irradiação por radiação UV-vis e estudada a degradação da carbamazepina (detalhes na seção 2.2.4). Na Figura 4.9 encontram-se, como exemplo, os espectros de absorvância obtidos durante a fotodegradação da solução de e CMZ usando as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como catalisador. Os espectros obtidos para os ensaios onde foram usadas as outras amostras, como fotocatalisadores, encontram-se no Anexo B (Figura B6).

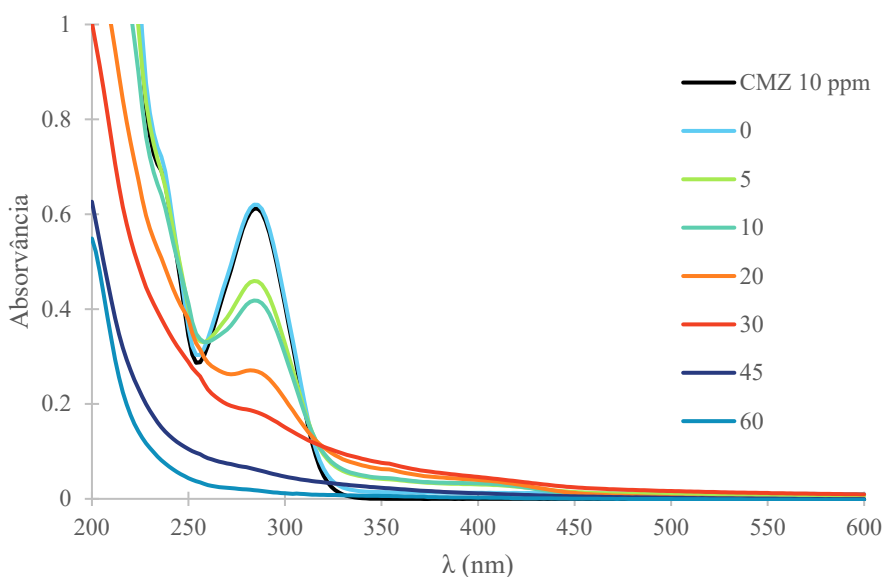


Figura 4.9- Espectros de absorvância para a degradação de CMZ usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador.

Em apenas 60 min de irradiação, usando como catalisador o  $\text{TiO}_2$ , foi possível remover cerca de 97% da CMZ presente em solução. Este valor corresponde a um aumento de cerca de 200 vezes em comparação com a degradação realizada na ausência de qualquer catalisador (fotólise).

Na Figura 4.10 estão representados os perfis de concentração ao longo do tempo de irradiação para a degradação de CMZ, usando suspensões das diferentes amostras como catalisadores.

Aparentemente, e com base na Figura 4.10, e nos valores incluídos na Tabela 4.7 para  $t = 45$  min, pode concluir-se que o  $\text{TiO}_2$  dopado com 3% de Mn tem uma atividade fotocatalítica inferior à do  $\text{TiO}_2$  (56% e 90%, respetivamente). A amostra contendo 1% de Mn apresenta mesmo

piores resultados, quando comparada com a fotólise. Após 45 min de ensaio, sob radiação UV-vis, obtêm-se a seguinte ordem para a eficiência dos catalisadores para a degradação da CMZ:  $\text{TiO}_2 > \text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2 > \text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$ .

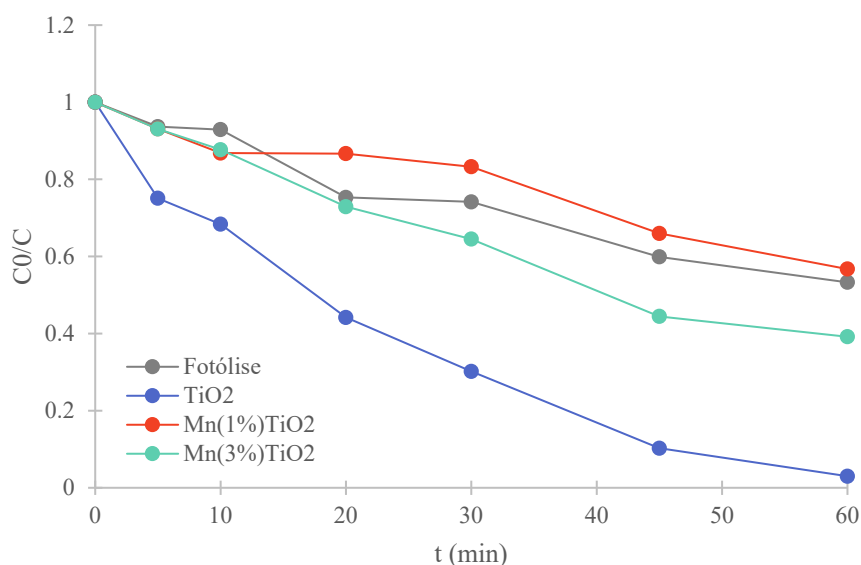


Figura 4.10-Perfis da degradação de CMZ, sob radiação UV-vis, ao de 60 min de irradiação usando  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  dopando com Mn (1% e 3%) como catalisadores e na ausência de catalisadores (fotólise).

Tabela 4.6- Percentagem de remoção de CMZ após 45 min para cada um dos ensaios fotocatalíticos sob radiação UV-vis, usando as NPs preparadas como fotocatalisadores.

Fotocatalisadores	(%) de remoção
$\text{TiO}_2$	90
$\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$	34
$\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$	56
Fotólise	40

Com o objetivo de avaliar o desempenho dos catalisadores sob condições menos agressivas, do ponto de vista energético, e de mais baixo custo, todos os catalisadores foram testados sob radiação visível de menor energia (detalhes na secção 2.2.4). Realizou-se um ensaio fotocatalítico de 120 min de duração, usando as amostras de  $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$  e  $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$  como catalisadores. Contudo, no final dos ensaios não se observou qualquer degradação do poluente. Isto indica que, nestas condições, estas amostras não são fotocataliticamente ativas, e assim capazes de degradar a CMZ. Todas as representações gráficas dos ensaios de degradação da CMZ usando radiação visível podem ser consultadas no Anexo B (Figura B7).

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que o  $\text{TiO}_2$  dopado com 1% e 3% de Mn não possui uma atividade fotocatalítica superior à do  $\text{TiO}_2$ . Para além disso, estes catalisadores não mostraram ativos quando irradiados com radiação visível, pelo que não se realizaram os ensaios com as fibras modificadas.

Foi então testada a capacidade fotocatalítica destes catalisadores com outro poluente, o diclofenac (DCF).

### 4.3.2 Diclofenac

#### -Adsorção

A adsorção do DCF na superfície das NPs preparadas e nos substratos modificados com NPs foi testada durante 30 min de acordo com os detalhes incluídos na secção 2.2.4. O pico de absorvância máxima para o DCF ocorre a um comprimento de onda de 276 nm. Tal como observado para a CMZ, as NPs quando imersas na solução de DCF não adsorvem o poluente (Anexo B, Figura B8).

#### -Fotodegradação catalítica do Diclofenac

Na Figura 4.11 são representados os espectros de absorção registados no decorrer da degradação do DCF na presença de  $\text{TiO}_2$  sob radiação UV-vis.

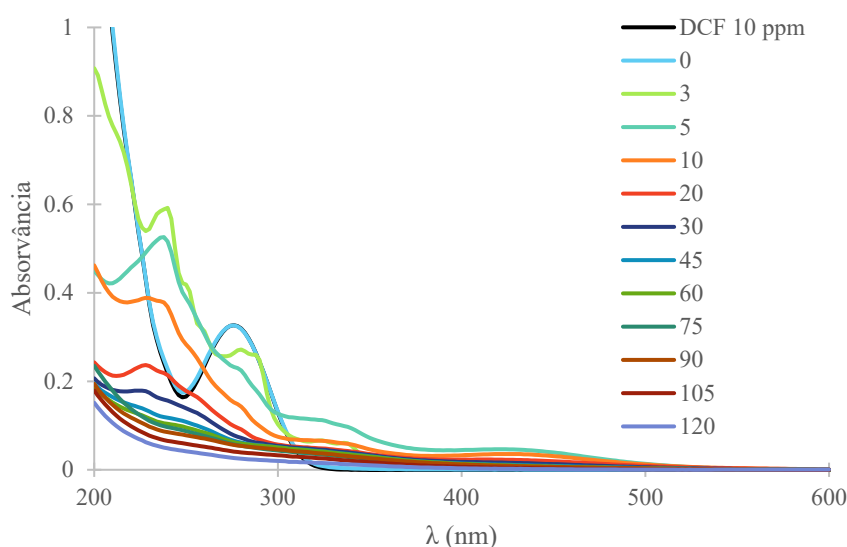


Figura 4.11- Espectros de absorvância para a degradação de DCF na presença de  $\text{TiO}_2$ , sob radiação UV-vis.

Neste caso, tal como observado no Capítulo 3 para o óxido de zinco, a formação de produtos de degradação do DCF, que também absorvem na mesma gama de comprimentos de onda do DCF, não permitem uma análise detalhada dos perfis de concentração ao longo do tempo. Por esse motivo, na Figura 4.12 encontram-se representados os espectros das soluções recolhidas ao tempo  $t = 30$  min, para os diferentes catalisadores em pó. Os espectros registados ao longo do tempo de irradiação para todas as amostras encontram-se no Anexo B (Figura B9 a B11).

Pela observação da Figura 4.12 é possível concluir que o  $\text{TiO}_2$  é o melhor catalisador, embora o  $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$  apresenta um comportamento muito similar para este tempo de irradiação, estas duas amostras possuem uma capacidade fotocatalítica bastante superior à da amostra contendo 1% de Mn. Seria de esperar que menor  $E_g$  fosse mais vantajoso para a degradação do poluente, mas, experimentalmente, o melhor fotocatalisador,  $\text{TiO}_2$ , é o que tem um maior valor de energia de hiato ótico,  $E_g = 3,26 \text{ eV}$ . Em seguida foi estudado o comportamento dos dois substratos modificados, o Cot e a CF, de modo a poder verificar qual é o melhor. Na Figura 4.13 estão os espectros de absorção de solução, registados durante a degradação do DCF sob radiação UV-vis, quando se encontra na presença do algodão, e para um tempo de irradiação igual a 60 min. O melhor catalisador, capaz de degradar grande parte do DCF presente, foi o

Cot/Mn(3%)TiO<sub>2</sub>, seguindo-se o Cot/Mn(1%)TiO<sub>2</sub> com um comportamento muito similar. Neste caso, é possível indicar a seguinte ordem, para a performance catalítica destas amostras: Cot/Mn(3%)TiO<sub>2</sub> > Cot/Mn(1%)TiO<sub>2</sub> > Cot/TiO<sub>2</sub>. De notar que a amostra Cot/TiO<sub>2</sub> tem um comportamento muito semelhante ao das fibras não modificadas, o que sugere que a quantidade das NPs imobilizadas, nesta amostra, é muito baixa. Este resultado também permite antecipar uma melhoria significativa da performance catalítica para amostras onde seja possível aumentar a quantidade de NPs imobilizadas.

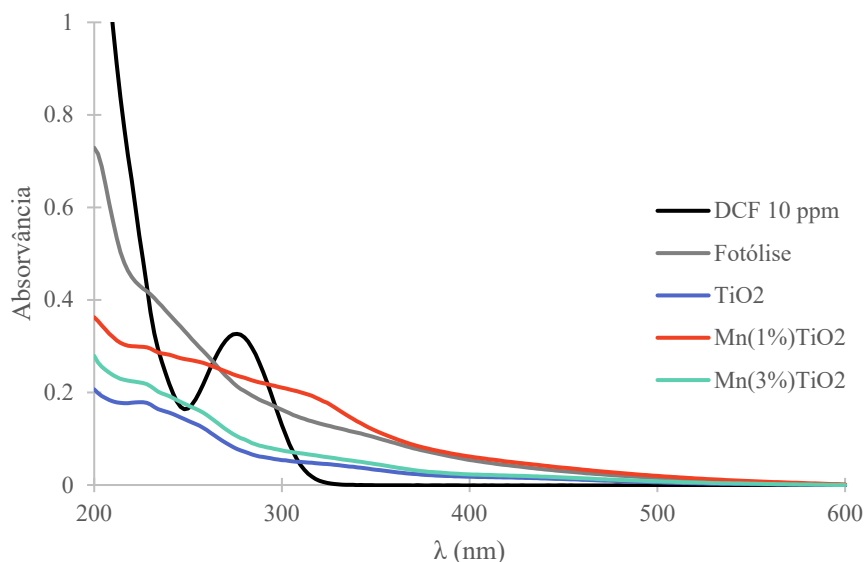


Figura 4.12- Espectros de absorvância para a degradação do DCF ao  $t=30$  min para TiO<sub>2</sub>, Mn(1%)TiO<sub>2</sub> e Mn(3%)TiO<sub>2</sub> sob radiação UV-vis.

Na Figura 4.14 estão os espectros de absorção registados durante a degradação do DCF e dos seus produtos sob radiação UV-vis, quando se encontra na presença das fibras de carbono, e para um tempo de irradiação igual a 60 min.

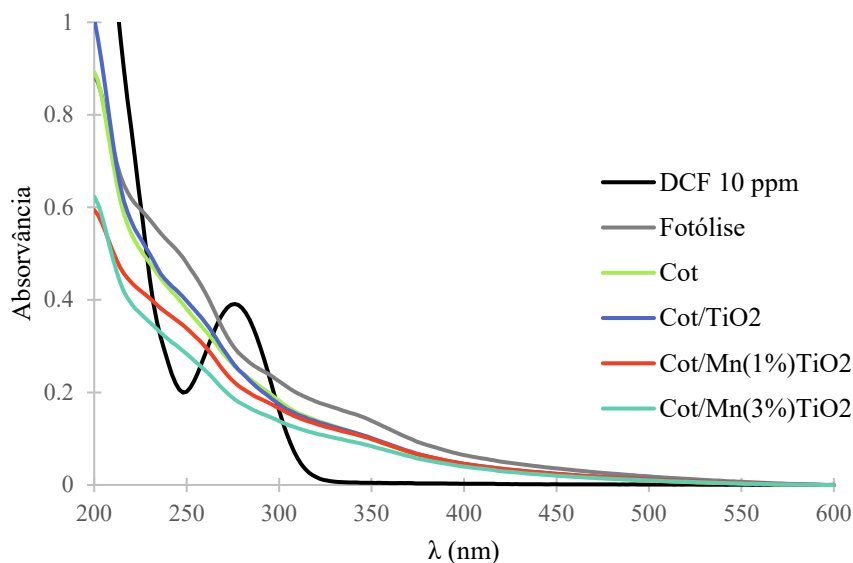


Figura 4.13- Espectros de absorvância para a degradação de DCF sob radiação UV-vis aos 60 min para as amostras de algodão modificado.



Comparando os dois substratos, algodão e carbono, verifica-se o que tem um melhor comportamento quando tem catalisadores imobilizados na sua superfície, é o algodão. O que pode sugerir que na superfície do Cot há uma maior quantidade de NPs imobilizadas. Assim sendo, para estas amostras foi também testada a sua atividade fotocatalítica sob radiação visível, como se mostra adiante.

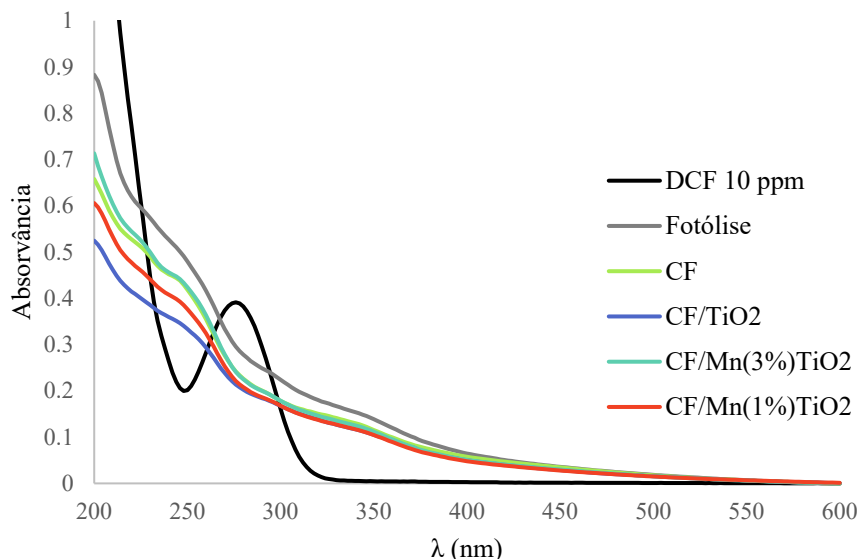


Figura 4.14-Espetros de absorvância para a fotodegradação de DCF sob radiação UV-vis aos 60 min para as fibras de carbono modificado.

Na Figura 4.15 encontra-se um exemplo da evolução dos espectros de UV-Vis ao longo dos 120 min de irradiação com luz visível, usando o  $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$  como catalisador para a degradação de DCF. Todos os outros ensaios relativos à degradação deste poluente usando os restantes catalisadores podem ser consultados no Anexo B, Figura B12.

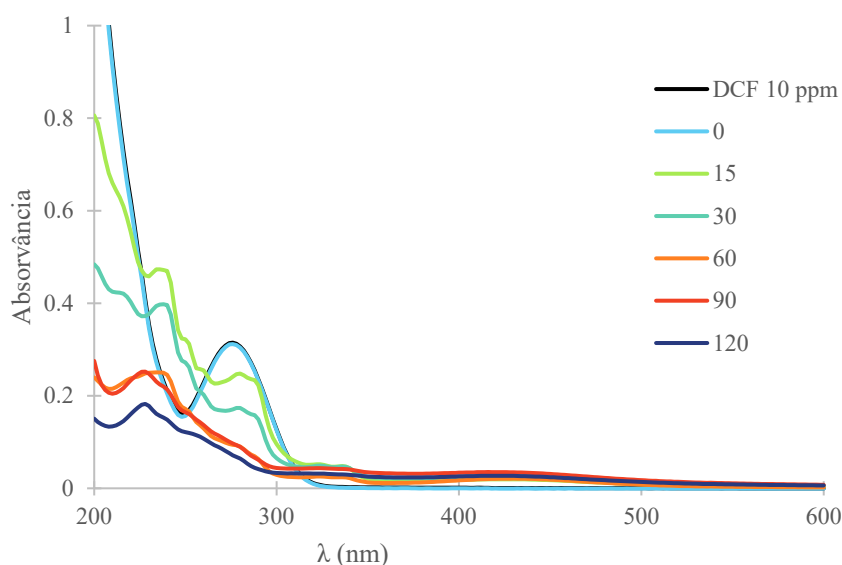


Figura 4.15-Espetros de absorvância para a fotodegradação do DCF usando  $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$  como catalisador sob radiação visível.

A Figura 4.16 apresenta, para efeitos de comparação, os espectros obtidos para um tempo de 120 min de irradiação, para todas as amostras de NPs estudadas.

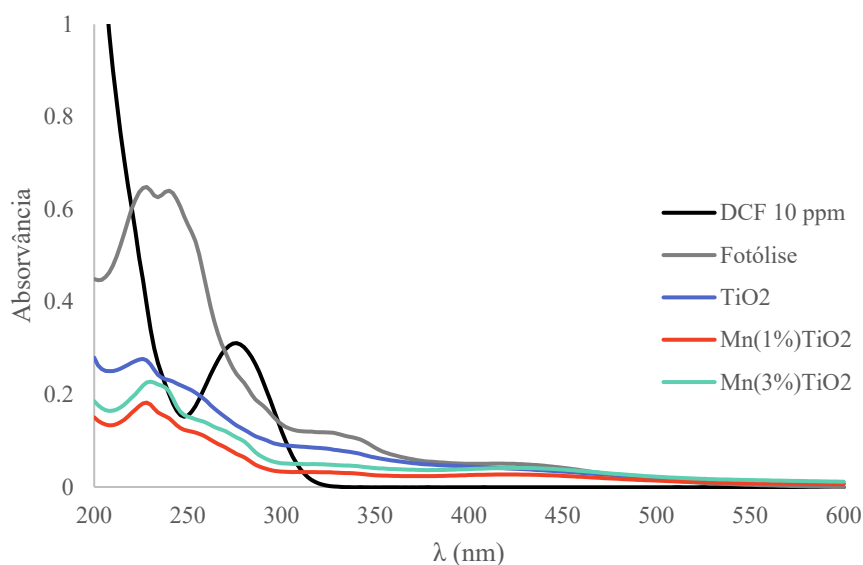


Figura 4.16-Espectros absorvância para a fotodegradação do DCF usando as NPs ao  $t=120$  min, sob radiação visível.

O melhor catalisador na presença de DCF e sob radiação visível é o  $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2$ , seguido pelo  $\text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2$ , obtendo-se assim a ordem:  $\text{Mn}(1\%)\text{TiO}_2 > \text{Mn}(3\%)\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2$ . Como os resultados obtidos pode concluir-se que a dopagem do semicondutor se mostrou vantajosa para a fotodegradação catalítica do DCF, tendo sido mais vantajosa para uma quantidade relativa de Mn de 1%.

Na Figura 4.17 estão os espectros de absorção registados durante a degradação do DCF, quando se encontra na presença do algodão modificado, e para um tempo de irradiação igual a 210 min. Os espectros para os diferentes tempos de irradiação encontram-se no Anexo B, Figura B13.

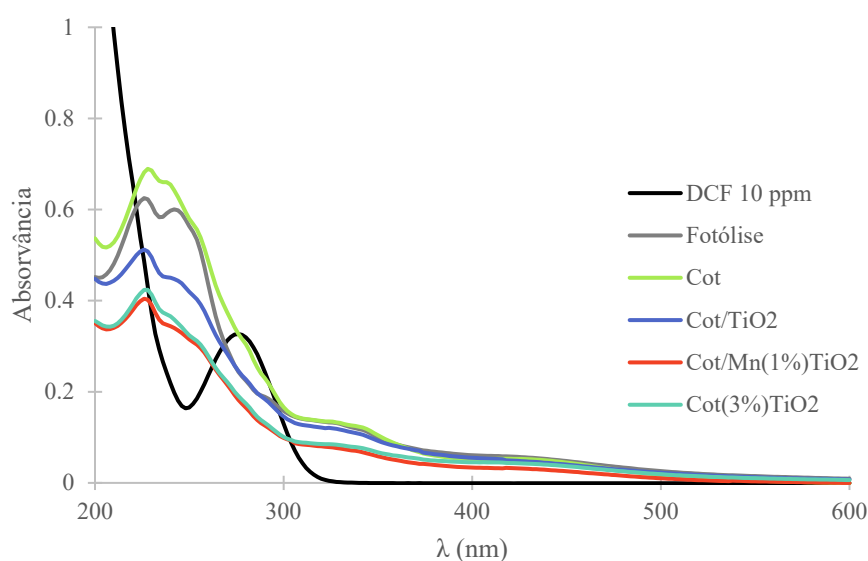


Figura 4.17- Espectros de absorvância para a fotodegradação de DCF sob radiação visível aos 210 min para as amostras de algodão modificado.

A capacidade das amostras para catalisar a degradação do DCF, e seus produtos de degradação, segue a seguinte ordem: Cot/Mn(1%)TiO<sub>2</sub> > Cot/Mn(3%)TiO<sub>2</sub> > Cot/TiO<sub>2</sub>. Este comportamento é semelhante ao da fotodegradação catalítica com radiação UV-vis.

### 4.3.3 HPLC

Após os ensaios de degradação realizados, usando os dois tipos de radiação, algumas alíquotas recolhidas durante a fotodegradação catalítica do DCF foram analisadas por HPLC. Na Figura 4.18 encontram-se os resultados obtidos quando irradiados sob radiação UV-vis. No Anexo B, Figura B14, encontra-se um cromatograma de HPLC típico do DCF no decorrer da fotodegradação para o tempo de irradiação de  $t = 3$  min sob radiação UV-vis, usando o TiO<sub>2</sub> suportado em algodão como catalisador.

Analisando a Figura 4.18 pode verificar-se que o DCF é degradado completamente logo no início da irradiação, não se detetando este composto, que tem  $t_R = 7,8$  min em solução após 30 min de irradiação para a amostra Mn(3%)TiO<sub>2</sub> e após 10 min para todas as outras amostras de NPs suportadas e não suportadas. De facto, mesmo na ausência de catalisador, na fotólise, todo o DCF é degradado em apenas 10 min, não sendo possível observar nenhum efeito da presença do catalisador (Figura B15, em Anexo B).

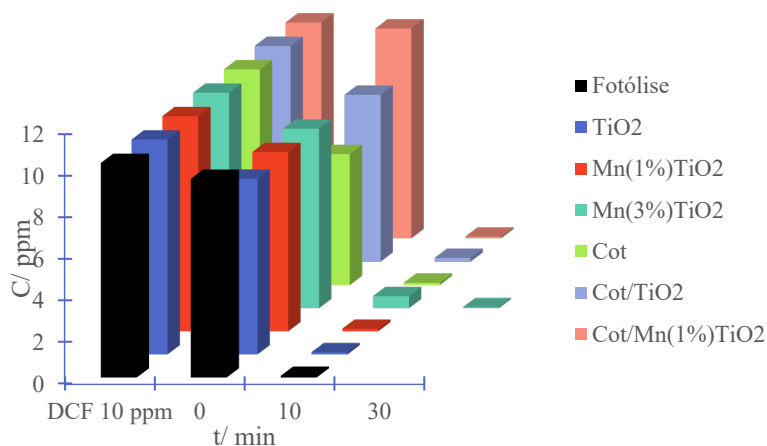


Figura 4.18-Concentração do DCF durante 10 min de degradação sob radiação UV-vis, as amostras preparadas.

Para uma melhor compreensão da degradação do DCF por Cot/TiO<sub>2</sub> sob radiação UV-vis, foram também analisados os dados relativos a todos os subprodutos detetados na análise por HPLC. Foram detetados 19 subprodutos aos tempos de retenção indicados na Tabela 4.7. Na Figura 4.19 encontram-se representadas a área de 8 subprodutos ((1) a (8)), detetados em maior quantidade (área  $\geq 2$  %). Tal como no caso da análise da CMZ por HPLC (secção 3.3.3), também neste caso, não foi possível identificar e representar a variação da concentração de cada subproduto ao longo do tempo, pois não havia possibilidade de ter os padrões de todos os compostos, tendo-se representado a % de área, sendo que, para uma amostra, a soma da área de todos os produtos a um dado tempo é igual a 100%.

Tabela 4.7- Subprodutos do DCF e respectivos tempos de retenção.

Subproduto	Tempo de retenção (min)
1	4,3
2	3,1
3	3,0
4	2,8
5	2,6
6	2,4
7	2,1
8	1,9

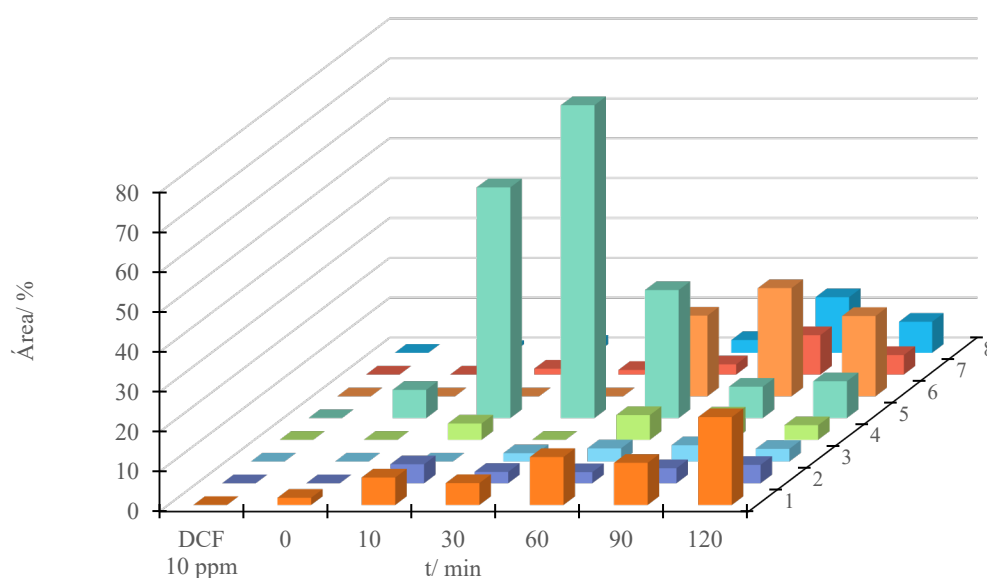


Figura 4.19-Percentagem relativa de subprodutos da degradação de DCF durante 120 min sob radiação UV-vis, usando  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  como catalisador

Os compostos (1) e (5) já existem na amostra inicial e podem ser produtos da degradação espontânea do DCF em solução. Os compostos de (2) a (4) foram-se a partir dos 10 minutos e a sua presença é persistente durante o ensaio fotocatalítico. Os compostos (6) a (8) formam-se em alguma quantidade, mas numa fase mais adiantada da degradação, podendo ser subprodutos da decomposição de produtos primários da degradação do DCF.

Estes resultados permitem comprovar que apesar do DCF ser muito facilmente degradado sob radiação UV-vis, este é decomposto em vários outros produtos que persistem em solução. Como trabalho futuro, seria interessante analisar e identificar cada um dos produtos de degradação do DCF, o que permitiria avaliar a perigosidade desses compostos e propor um mecanismo de degradação.

Embora não tenha sido possível indexar os subprodutos aos reportados na literatura<sup>76,85-87</sup>, encontra-se compilada no Anexo B, na Tabela B1 uma lista dos subprodutos mais frequentemente identificados.

Sob radiação visível, Figura 4.20, verifica-se que o DCF é degradado mais lentamente, podendo ainda ser detetado ao fim de 60 min de irradiação. Embora pela análise das alíquotas, por espectroscopia de UV-vis, houvesse a indicação de que poderia haver algum efeito da

presença do catalisador suportado nas fibras de algodão, este não se verifica na análise por HPLC das soluções de DCF.

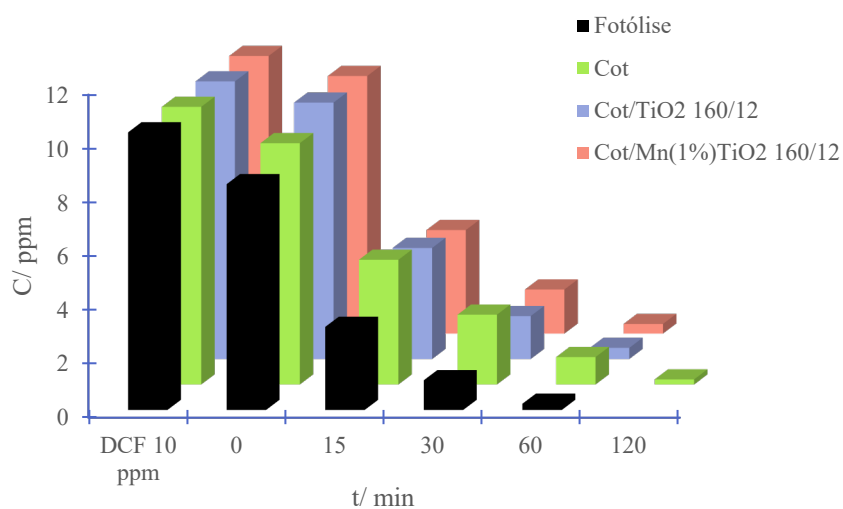


Figura 4.20- Concentração do DCF detetada ao longo dos 120 min de degradação sob radiação visível, usando as amostras de algodão modificadas como fotocatalisadores .

A análise por HPLC permitiu verificar a presença de DCF nas soluções de degradação. Tal não foi possível, quando as mesmas soluções foram analisadas por UV-vis.

## 5 Conclusões

No decorrer deste trabalho foram preparadas nanopartículas cristalinas de ZnO (*wurtzita hexagonal*) e de TiO<sub>2</sub> (*anatase*), não dopadas e dopadas com 1 e 3 % (valor nominal) de manganês, pelo método hidrotérmico e caracterizadas por espectroscopia de DRS, FTIR, DRX e TEM. Em relação ao ZnO, a energia de hiato ótico obtida para as NPs não dopadas (brancas) está de acordo com o reportado na literatura,  $E_g \approx 3,25 \text{ eV}$ . Verificou-se que a dopagem com manganês não afetou a energia de hiato ótico destas NPs embora o ZnO dopado com 1 e 3 % (valores nominais) mostre alguma absorção na região do visível (e na sua cor) devido às transições *d-d* induzidas pela presença do metal.

Por outro lado, para as amostras de TiO<sub>2</sub> dopadas com o mesmo metal, a energia de hiato ótico sofre um desvio para a região do vermelho. Este desvio, e segundo a literatura, pode ser devido à introdução de bandas na zona proibida do TiO<sub>2</sub> abaixo da banda de condução, reduzindo assim a energia necessária para a ativação do catalisador. As NPs de ZnO e de TiO<sub>2</sub> apresentam tamanhos semelhantes obtidos por TEM ( $12 \pm 2$  e  $16 \pm 2$  nm), sendo que a dopagem leva, tendencialmente, à formação de partículas de menores dimensões (Mn(1%)ZnO -  $13 \pm 3$  nm, Mn(3%)ZnO -  $10 \pm 1$  nm; Mn(1%)TiO<sub>2</sub> -  $13 \pm 3$  e Mn(3%)TiO<sub>2</sub> -  $7 \pm 3$  nm). No entanto, as nanopartículas de ZnO apresentam menor dispersão de formas e tamanhos do que as de TiO<sub>2</sub>. Por FTIR e para as amostras dopadas, a banda característica do estiramento da ligação Zn-O, a  $457 \text{ cm}^{-1}$ , desloca-se para valores de número de onda mais elevados com o aumento da quantidade de Mn usada:  $486 \text{ cm}^{-1}$  para a amostra Mn(1%)ZnO e  $490 \text{ cm}^{-1}$  para a Mn(3%)ZnO, corroborando assim os resultados de DRS.

A modificação de fibras de vidro, carbono e algodão, efetuada *in situ* também pelo método hidrotérmico, levou à imobilização das NPs nos substratos. A presença das NPs de ZnO nas fibras de vidro e de TiO<sub>2</sub> nas fibras de algodão foi confirmada por DRS, sendo que nestes casos, os materiais híbridos apresentam características de absorção semelhantes às das NPs correspondentes. Por outro lado, nas fibras de carbono não foi possível confirmar a presença das partículas, possivelmente devido à pequena quantidade imobilizada. No entanto, de acordo com trabalhos anteriores, a imobilização de NPs de TiO<sub>2</sub> em fibras de carbono pelo método usado neste trabalho é expectável.

A atividade fotocatalítica dos materiais preparados foi testada para a degradação da carbamazepina e do diclofenac sob radiação UV-vis e radiação visível. O ZnO mostrou-se mais eficiente na fotodegradação da carbamazepina (98 % para  $t = 45 \text{ min}$ ) do que o TiO<sub>2</sub> (90 %), sob radiação UV-vis. Por outro lado, enquanto o ZnO permite a degradação deste poluente sob radiação menos energética, na gama do visível (88 % para  $t = 120 \text{ min}$ ), o TiO<sub>2</sub> degrada 0 % nas mesmas condições. A dopagem do ZnO e do TiO<sub>2</sub> com manganês não se mostrou cataliticamente favorável para a degradação da CMZ sob radiação UV-vis. Embora se tenha verificado a existência da maior área superficial e a menor energia de hiato ótico na amostra de TiO<sub>2</sub> dopado com 3 % de Mn ( $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $2,46 \text{ eV}$ ) quando comparada com a do TiO<sub>2</sub> não dopado ( $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $3,26 \text{ eV}$ ) e dopado com 1% de Mn ( $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $3,06 \text{ eV}$ ), este catalisador também não permitiu a degradação catalítica da CMZ.

Embora ambas as fibras de vidro e de carbono modificadas com ZnO tenham apresentado atividade fotocatalítica (sob radiação UV-vis) para a degradação da CMZ, o melhor desempenho catalítico foi obtido usando estas últimas, 89 % para  $t = 45 \text{ min}$ . Este facto, embora indiretamente, confirma a presença das NPs de ZnO imobilizadas nestas fibras, uma vez que a resposta da fotólise com fibras de carbono não modificadas (55 %) é comparável à da fotólise na

ausência de fibras (41 %). Sob radiação visível, apenas as fibras de carbono modificadas com ZnO apresentam atividade fotocatalítica para este processo (37 % vs 4% para a fotólise a  $t = 120$  min).

A quantificação da CMZ por HPLC mostrou que a análise por espectroscopia de UV-vis pode ser tomada apenas como indicativa do avanço da reação de degradação. Enquanto que por HPLC o poluente é detetado apenas até ao  $t = 10$  e  $90$  min de irradiação UV-vis e visível, respetivamente, por UV-vis poder-se-ia pensar que este permanecia em solução até, pelo menos aos tempos de irradiação de  $t = 20$  e  $120$  min. Este facto deve-se muito possivelmente à presença de subprodutos da degradação da CMZ que podem interferir com a deteção espectral simples.

A monitorização espectral da degradação do DCF mostrou-se ainda mais complexa do que a da CMZ devido à sobreposição dos espectros de absorção do poluente e dos seus subprodutos de degradação desde os primeiros minutos de irradiação. A análise comparativa, aos mesmos tempos de degradação sob radiação UV-vis ( $t = 30$  min), mostra que os melhores catalisadores são o ZnO não dopado e dopado com 1 % de Mn, seguido do ZnO dopado com 3 % de Mn e só depois as NPs de  $\text{TiO}_2$ . É igualmente possível alcançar a degradação do DCF a mais baixo custo, ainda que mais lentamente, sob radiação visível. Nestas condições, o catalisador com melhor desempenho é também o ZnO, seguido de longe pelo  $\text{TiO}_2$  dopado com 1% e 3% de Mn. De facto, tal como no caso da CMZ, para o DCF, é também o ZnO que apresenta melhor resposta fotocatalítica, em comparação com o  $\text{TiO}_2$ . No entanto, é de notar que enquanto o  $\text{TiO}_2$  não se mostrou de todo eficiente para a degradação da CMZ sob radiação visível, o DCF pode ser degradado, nestas condições, usando este catalisador.

No que se refere às NPs suportadas em substratos inertes, o melhor desempenho para a degradação do DCF, sob radiação UV-vis, foi obtido para as fibras de carbono modificadas com ZnO, seguidas das de vidro com ZnO, que mostraram uma resposta muito semelhante à das fibras de algodão com  $\text{TiO}_2$  dopado com 3% de Mn. Todos os restantes materiais híbridos mostram um comportamento menos eficiente e semelhante ao obtido durante a fotólise, devido à pequena quantidade de catalisador imobilizado na superfície e baixa fotoatividade. Por outro lado, foram as fibras de algodão modificadas com  $\text{TiO}_2$  dopado com 1 e 3 % de Mn que mostraram maior atividade catalítica para a fotodegradação do DCF, a mais baixo custo, sob radiação visível.

No caso do DCF, os resultados de HPLC foram igualmente importantes para a monitorização e compreensão da sua degradação uma vez que este poluente dá origem a diversos subprodutos que interferem muito significativamente com a deteção espectral do poluente. Neste caso, verificou-se que embora o DCF seja completamente degradado até aos 10 e 120 minutos de irradiação sob radiação UV-vis e visível, respetivamente, a completa remoção de todos os subprodutos de degradação requer substancialmente mais tempo.

Os resultados obtidos mostram que diferentes materiais podem ser mais vantajosos em situações distintas. Por exemplo, enquanto que para a degradação fotocatalítica da CMZ sob radiação visível se poderá usar o ZnO suportado nas fibras de carbono e nunca as de  $\text{TiO}_2$ , para o DCF será mais vantajoso o uso de fibras de algodão com  $\text{TiO}_2$  dopado com manganês, que se mostrou mais eficiente do que a amostra anterior.

Assim, pode-se concluir que a abordagem usada neste trabalho é promissora para aplicação de nanomateriais fotoativos suportados em substratos inertes para a degradação de poluentes.

Como trabalho futuro, seria interessante avaliar a estabilidade das fibras modificadas mais promissoras e eventualmente testar abordagens que permitissem aumentar a quantidade de NPs imobilizada e a sua estabilidade. Seria ainda interessante analisar, por HPLC, a degradação da CMZ e do DCF para as amostras mais promissoras, identificar todos os produtos da degradação e avaliar o efeito do catalisador e do tipo de radiação usada nos produtos de degradação produzidos e no mecanismo de fotodegradação catalítica. No entanto, seria necessário conhecer e analisar os padrões dos produtos de degradação ou usar técnicas com detecção de massa acopladas.

Para além disso, seria importante completar as caracterizações em falta, como por exemplo, a análise por microscopia eletrónica de varrimento dos substratos modificados, a análise por espectroscopia de fluorescência das NPs, a determinação das áreas superficiais do ZnO, que devido à situação atual que vivemos e a algumas avarias dos equipamentos em causa, não permitiram a sua realização.



## 6 Bibliografia

- (1) Gavrilescu, M. Emerging Pollutants in the Environment: Present and Future Challenges in Biomonitoring, Ecological Risks and Bioremediation. *New Biotechnology* **2015**, 32 (1), 10.
- (2) Quesada, H. B.; Baptista, A. T. A.; Cusioli, L. F.; Seibert, D.; de Oliveira Bezerra, C.; Bergamasco, R. Surface Water Pollution by Pharmaceuticals and an Alternative of Removal by Low-Cost Adsorbents: A Review. *Chemosphere* **2019**, 222, 766–780. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>.
- (3) Teodosiu, C.; Gilca, A.-F.; Barjoveanu, G.; Fiore, S. Emerging Pollutants Removal through Advanced Drinking Water Treatment: A Review on Processes and Environmental Performances Assessment. *Journal of Cleaner Production* **2018**, 197, 1210–1221. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>.
- (4) Ahmed, M. J.; Hameed, B. H. Removal of Emerging Pharmaceutical Contaminants by Adsorption in a Fixed-Bed Column: A Review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, 149, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012>.
- (5) Kebede, T. G.; Dube, S.; Nindi, M. M. Removal of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) and Carbamazepine from Wastewater Using Water-Soluble Protein Extracted from Moringa Stenopetala Seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, 6 (2), 3095–3103. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.066>.
- (6) Lu, F.; Astruc, D. Nanocatalysts and Other Nanomaterials for Water Remediation from Organic Pollutants. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, 408, 213180. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213180>.
- (7) Deng, Y.; Ok, Y. S.; Mohan, D.; Pittman, C. U.; Dou, X. Carbamazepine Removal from Water by Carbon Dot-Modified Magnetic Carbon Nanotubes. *Environmental Research* **2019**, 169, 434–444. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.11.035>.
- (8) Mohapatra, D. P.; Brar, S. K.; Daghrir, R.; Tyagi, R. D.; Picard, P.; Surampalli, R. Y.; Drogui, P. Photocatalytic Degradation of Carbamazepine in Wastewater by Using a New Class of Whey-Stabilized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Science of The Total Environment* **2014**, 485–486, 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.089>.
- (9) Ekpeghere, K. I.; Sim, W.-J.; Lee, H.-J.; Oh, J.-E. Occurrence and Distribution of Carbamazepine, Nicotine, Estrogenic Compounds, and Their Transformation Products in Wastewater from Various Treatment Plants and the Aquatic Environment. *Science of The Total Environment* **2018**, 640–641, 1015–1023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.218>.
- (10) Zhang, Y.; Geißen, S.-U.; Gal, C. Carbamazepine and Diclofenac: Removal in Wastewater Treatment Plants and Occurrence in Water Bodies. *Chemosphere* **2008**, 73 (8), 1151–1161. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>.
- (11) E., M.; M.B., S.; P.E., J. Photocatalytic Activity of ZnO-WO<sub>3</sub> for Diclofenac Degradation under Visible Light Irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2019**, 383, 111993. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111993>.
- (12) Ameri, A.; Shakibaie, M.; Pournamdari, M.; Ameri, A.; Foroutanfar, A.; Doostmohammadi, M.; Forootanfar, H. Degradation of Diclofenac Sodium Using UV/Biogenic Selenium Nanoparticles/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Optimization of Process Parameters. *Journal of Photochemistry*

and *Photobiology A: Chemistry* **2020**, *392*, 112382.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112382>.

(13) Huber, C.; Preis, M.; Harvey, P. J.; Grosse, S.; Letzel, T.; Schröder, P. Emerging Pollutants and Plants – Metabolic Activation of Diclofenac by Peroxidases. *Chemosphere* **2016**, *146*, 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.059>.

(14) Wu, G.; Geng, J.; Li, S.; Li, J.; Fu, Y.; Xu, K.; Ren, H.; Zhang, X. Abiotic and Biotic Processes of Diclofenac in Enriched Nitrifying Sludge: Kinetics, Transformation Products and Reactions. *Science of The Total Environment* **2019**, *683*, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.216>.

(15) Pei, M.; Zhang, B.; He, Y.; Su, J.; Gin, K.; Lev, O.; Shen, G.; Hu, S. State of the Art of Tertiary Treatment Technologies for Controlling Antibiotic Resistance in Wastewater Treatment Plants. *Environment International* **2019**, *131*, 105026. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105026>.

(16) Díaz-Garduño, B.; Rueda-Márquez, J. J.; Manzano, M. A.; Garrido-Pérez, C.; Martín-Díaz, M. L. Are Combined AOPs Effective for Toxicity Reduction in Receiving Marine Environment? Suitability of Battery of Bioassays for Wastewater Treatment Plant (WWTP) Effluent as an Ecotoxicological Assessment. *Marine Environmental Research* **2016**, *114*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.12.011>.

(17) Zhang, Q. H.; Yang, W. N.; Ngo, H. H.; Guo, W. S.; Jin, P. K.; Dzakpasu, M.; Yang, S. J.; Wang, Q.; Wang, X. C.; Ao, D. Current Status of Urban Wastewater Treatment Plants in China. *Environment International* **2016**, *92–93*, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.03.024>.

(18) Liu, Y.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Peng, L.; Wang, D.; Ni, B. The Roles of Free Ammonia (FA) in Biological Wastewater Treatment Processes: A Review. *Environment International* **2019**, *123*, 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.039>.

(19) Bretas Alvim, C.; Mendoza-Roca, J. A.; Bes-Piá, A. Wastewater Treatment Plant as Microplastics Release Source – Quantification and Identification Techniques. *Journal of Environmental Management* **2020**, *255*, 109739. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109739>.

(20) Rodriguez-Narvaez, O. M.; Peralta-Hernandez, J. M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E. R. Treatment Technologies for Emerging Contaminants in Water: A Review. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *323*, 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>.

(21) M’Arimi, M. M.; Mecha, C. A.; Kiprop, A. K.; Ramkat, R. Recent Trends in Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Bioenergy Production: Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, *121*, 109669. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109669>.

(22) Hodges, B. C.; Cates, E. L.; Kim, J.-H. Challenges and Prospects of Advanced Oxidation Water Treatment Processes Using Catalytic Nanomaterials. *Nature Nanotech* **2018**, *13* (8), 642–650. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0216-x>.

(23) Paździor, K.; Bilińska, L.; Ledakowicz, S. A Review of the Existing and Emerging Technologies in the Combination of AOPs and Biological Processes in Industrial Textile Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *376*, 120597. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>.

- (24) Entradas, T. J.; Cabrita, J. F.; Barrocas, B.; Nunes, M. R.; Silvestre, A. J.; Monteiro, O. C. Synthesis of Titanate Nanofibers Co-Sensitized with ZnS and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanocrystallites and Their Application on Pollutants Removal. *Materials Research Bulletin* **2015**, *72*, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.07.008>.
- (25) Zhu, D.; Zhou, Q. Action and Mechanism of Semiconductor Photocatalysis on Degradation of Organic Pollutants in Water Treatment: A Review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **2019**, *12*, 100255. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>.
- (26) Koe, W. S.; Lee, J. W.; Chong, W. C.; Pang, Y. L.; Sim, L. C. An Overview of Photocatalytic Degradation: Photocatalysts, Mechanisms, and Development of Photocatalytic Membrane. *Environ Sci Pollut Res* **2020**, *27* (3), 2522–2565. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5>.
- (27) Karthikeyan, C.; Arunachalam, P.; Ramachandran, K.; Al-Mayouf, A. M.; Karuppuchamy, S. Recent Advances in Semiconductor Metal Oxides with Enhanced Methods for Solar Photocatalytic Applications. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *828*, 154281. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154281>.
- (28) Pirhashemi, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Rahim Poursan, S. Review on the Criteria Anticipated for the Fabrication of Highly Efficient ZnO-Based Visible-Light-Driven Photocatalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *62*, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.01.012>.
- (29) Kaneko, M.; Okura, I. *Photocatalysis: Science and Technology*; Springer: Berlin; London, 2011.
- (30) Rueda-Marquez, J. J.; Levchuk, I.; Fernández Ibañez, P.; Sillanpää, M. A Critical Review on Application of Photocatalysis for Toxicity Reduction of Real Wastewaters. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *258*, 120694. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>.
- (31) Nasirian, M.; Lin, Y. P.; Bustillo-Lecompte, C. F.; Mehrvar, M. Enhancement of Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Using Non-Metal Doping Methods under Visible Light: A Review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *15* (9), 2009–2032. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1618-2>.
- (32) Chang, J. S.; Strunk, J.; Chong, M. N.; Poh, P. E.; Ocon, J. D. Multi-Dimensional Zinc Oxide (ZnO) Nanoarchitectures as Efficient Photocatalysts: What Is the Fundamental Factor That Determines Photoactivity in ZnO? *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *381*, 120958. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120958>.
- (33) Achouri, F.; Corbel, S.; Balan, L.; Mozet, K.; Girot, E.; Medjahdi, G.; Said, M. B.; Ghrabi, A.; Schneider, R. Porous Mn-Doped ZnO Nanoparticles for Enhanced Solar and Visible Light Photocatalysis. *Materials & Design* **2016**, *101*, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.015>.
- (34) López-Suárez, A.; Acosta, D.; Magaña, C.; Hernández, F. Optical, Structural and Electrical Properties of ZnO Thin Films Doped with Mn. *J Mater Sci: Mater Electron* **2020**. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02830-8>.

- (35) Huang, F.; Yan, A.; Zhao, H. Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. In *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*; Cao, W., Ed.; InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/63234>.
- (36) Barrocas, B.; Monteiro, O. C.; Jorge, M. E. M.; Sério, S. Photocatalytic Activity and Reusability Study of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Sputtering Technique. *Applied Surface Science* **2013**, *264*, 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.136>.
- (37) Bharati, B.; Mishra, N. C.; Sinha, A. S. K.; Rath, C. Unusual Structural Transformation and Photocatalytic Activity of Mn Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles under Sunlight. *Materials Research Bulletin* **2020**, *123*, 110710. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110710>.
- (38) Ferreira, V. C.; Goddard, A. J.; Monteiro, O. C. In Situ Synthesis and Modification of Cotton Fibers with Bismuthoxychloride and Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *357*, 201–212. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.02.032>.
- (39) Ding, L.; Yang, S.; Liang, Z.; Qian, X.; Chen, X.; Cui, H.; Tian, J. TiO<sub>2</sub> Nanobelts with Anatase/Rutile Heterophase Junctions for Highly Efficient Photocatalytic Overall Water Splitting. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *567*, 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.014>.
- (40) El Mragui, A.; Daou, I.; Zegaoui, O. Influence of the Preparation Method and ZnO/(ZnO + TiO<sub>2</sub>) Weight Ratio on the Physicochemical and Photocatalytic Properties of ZnO-TiO<sub>2</sub> Nanomaterials. *Catalysis Today* **2019**, *321–322*, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.01.016>.
- (41) El Mragui, A.; Zegaoui, O.; Daou, I. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties under Visible Light of Doped and Co-Doped TiO<sub>2</sub>-Based Nanoparticles. *Materials Today: Proceedings* **2019**, *13*, 857–865. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.049>.
- (42) Mittal, A.; Mari, B.; Sharma, S.; Kumari, V.; Maken, S.; Kumari, K.; Kumar, N. Non-Metal Modified TiO<sub>2</sub>: A Step towards Visible Light Photocatalysis. *J Mater Sci: Mater Electron* **2019**, *30* (4), 3186–3207. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00651-9>.
- (43) Baranowska-Wójcik, E.; Szwajgier, D.; Oleszczuk, P.; Winiarska-Mieczan, A. Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—a Review. *Biol Trace Elem Res* **2020**, *193* (1), 118–129. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01706-6>.
- (44) Hunge, Y. M.; Yadav, A. A.; Mahadik, M. A.; Bulakhe, R. N.; Shim, J. J.; Mathe, V. L.; Bhosale, C. H. Degradation of Organic Dyes Using Spray Deposited Nanocrystalline Stratified WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes under Sunlight Illumination. *Optical Materials* **2018**, *76*, 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.12.044>.
- (45) Gnanasekaran, L.; Hemamalini, R.; Saravanan, R.; Ravichandran, K.; Gracia, F.; Gupta, V. K. Intermediate State Created by Dopant Ions (Mn, Co and Zr) into TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Degradation of Dyes under Visible Light. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *223*, 652–659. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.105>.
- (46) Olama, N.; Dehghani, M.; Malakootian, M. The Removal of Amoxicillin from Aquatic Solutions Using the TiO<sub>2</sub>/UV-C Nanophotocatalytic Method Doped with Trivalent Iron. *Appl Water Sci* **2018**, *8* (4), 97. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0733-7>.

- (47) Leelavathi, A.; Madras, G.; Ravishankar, N. Origin of Enhanced Photocatalytic Activity and Photoconduction in High Aspect Ratio ZnO Nanorods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (26), 10795. <https://doi.org/10.1039/c3cp51058a>.
- (48) Kim, J. Y.; Vincent, P.; Jang, J.; Jang, M. S.; Choi, M.; Bae, J.-H.; Lee, C.; Kim, H. Versatile Use of ZnO Interlayer in Hybrid Solar Cells for Self-Powered near Infra-Red Photo-Detecting Application. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *813*, 152202. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152202>.
- (49) Yang, H.; Zhang, Q.; Chen, Y.; He, Y.; Yang, F.; Lu, Z. Microwave–Ultrasonic Synergistically Assisted Synthesis of ZnO Coated Cotton Fabrics with an Enhanced Antibacterial Activity and Stability. *ACS Appl. Bio Mater.* **2018**, *1* (2), 340–346. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00086>.
- (50) Barrocas, B.; Chiavassa, L. D.; Conceição Oliveira, M.; Monteiro, O. C. Impact of Fe, Mn Co-Doping in Titanate Nanowires Photocatalytic Performance for Emergent Organic Pollutants Removal. *Chemosphere* **2020**, *250*, 126240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126240>.
- (51) Sousa, S. C. A.; Cardoso, J. C.; Monteiro, O. C. Improved Performance of Titanate Nanostructures for Manganese Adsorption and Posterior Pollutants Photocatalytic Degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2019**, *378*, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.04.009>.
- (52) Al Abri, R.; Al Marzouqi, F.; Kuvarega, A. T.; Meetani, M. A.; Al Kindy, S. M. Z.; Karthikeyan, S.; Kim, Y.; Selvaraj, R. Nanostructured Cerium-Doped ZnO for Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals in Aqueous Solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2019**, *384*, 112065. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112065>.
- (53) Ivetić, T. B.; Dimitrievska, M. R.; Finčur, N. L.; Đaćanin, Lj. R.; Gúth, I. O.; Abramović, B. F.; Lukić-Petrović, S. R. Effect of Annealing Temperature on Structural and Optical Properties of Mg-Doped ZnO Nanoparticles and Their Photocatalytic Efficiency in Alprazolam Degradation. *Ceramics International* **2014**, *40* (1), 1545–1552. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.041>.
- (54) Ferreira, V. C.; Neves, M. C.; Hillman, A. R.; Monteiro, O. C. Novel One-Pot Synthesis and Sensitisation of New BiOCl–Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanostructures from DES Medium Displaying High Photocatalytic Activity. *RSC Adv.* **2016**, *6* (81), 77329–77339. <https://doi.org/10.1039/C6RA14474H>.
- (55) Lu, X.; Pu, F.; Xia, Y.; Huang, W.; Li, Z. Facile Fabrication of Porous Thin Films of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanocomposite Semiconductors at Gas/Liquid Interface and Their Photoelectrochemical Performances. *Applied Surface Science* **2014**, *299*, 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.196>.
- (56) Li, S.; Wang, Z.; Zhang, X.; Zhao, J.; Hu, Z.; Wang, Z.; Xie, X. Preparation of Magnetic Nanosphere/Nanorod/Nanosheet-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiOBr with Enhanced (001) and (110) Facets to Photodegrade Diclofenac and Ibuprofen under Visible LED Light Irradiation. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *378*, 122169. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122169>.

- (57) Askari, N.; Beheshti, M.; Mowla, D.; Farhadian, M. Fabrication of CuWO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZIF67 MOF: A Novel Double Z-Scheme Ternary Heterostructure for Boosting Visible-Light Photodegradation of Antibiotics. *Chemosphere* **2020**, *251*, 126453. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126453>.
- (58) Panigrahi, P. K.; Pathak, A. The Growth of Bismuth Sulfide Nanorods from Spherical-Shaped Amorphous Precursor Particles under Hydrothermal Condition. *Journal of Nanoparticles* **2013**, *2013*, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2013/367812>.
- (59) Yu, H.; Wang, J. Bismuth Sulfide (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) Nanorods as Efficient Photodetection Materials. **2016**, *4*.
- (60) Xu, J.; Yang, J.; Zhang, P.; Yuan, Q.; Zhu, Y.; Wang, Y.; Wu, M.; Wang, Z.; Chen, M. Preparation of 2D Square-like Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-BiOCl Heterostructures with Enhanced Visible Light-Driven Photocatalytic Performance for Dye Pollutant Degradation. *Water Science and Engineering* **2017**, *10* (4), 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.wse.2017.12.010>.
- (61) Di Credico, B.; Bellobono, I. R.; D'Arienzo, M.; Fumagalli, D.; Redaelli, M.; Scotti, R.; Morazzoni, F. Efficacy of the Reactive Oxygen Species Generated by Immobilized TiO<sub>2</sub> in the Photocatalytic Degradation of Diclofenac. *International Journal of Photoenergy* **2015**, *2015*, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2015/919217>.
- (62) Markovic, D.; Vasiljevic, J.; Golja, B.; Tomsic, B.; Simoncic, B.; Radetic, M. Biodegradation of Cotton Fabric Impregnated with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J Serb Chem Soc* **2019**, *84* (7), 743–755. <https://doi.org/10.2298/JSC181213004M>.
- (63) Liu, L.; Zhao, C.; Yang, F. TiO<sub>2</sub> and Polyvinyl Alcohol (PVA) Coated Polyester Filter in Bioreactor for Wastewater Treatment. *Water Research* **2012**, *46* (6), 1969–1978. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.017>.
- (64) Zhang, Y.; Duoerkun, G.; Shi, Z.; Cao, W.; Liu, T.; Liu, J.; Zhang, L.; Li, M.; Chen, Z. Construction of TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Nanojunctions on Carbon Fiber Cloth for Photocatalytically Removing Various Organic Pollutants in Static or Flowing Wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *571*, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.049>.
- (65) Adamek, E.; Baran, W.; Ziemiańska-Błaszczak, J.; Sobczak, A. Immobilisation of TiO<sub>2</sub>-P25 on a Glass Fibre Mat: Preparation, Photocatalytic Activity and Stability. *Solar Energy* **2019**, *188*, 1232–1242. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.034>.
- (66) Du, Z.; Guo, R.; Lan, J.; Jiang, S.; Lin, S.; Cheng, C.; Zhao, L. Bismuth Tungstate Coating on Polyester Fabric Modified with Dopamine for Photocatalytic Property under Visible Light Irradiation. *Surface and Coatings Technology* **2017**, *319*, 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.024>.
- (67) Zhang, Y.; Shi, Z.; Luo, L.; Liu, Z.; Macharia, D. K.; Duoerkun, G.; Shen, C.; Liu, J.; Zhang, L. Construction of Titanium Dioxide/Cadmium Sulfide Heterojunction on Carbon Fibers as Weavable Photocatalyst for Eliminating Various Contaminants. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *561*, 307–317. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.105>.
- (68) Azab, A. A.; Ateia, E. E.; Esmail, S. A. Comparative Study on the Physical Properties of Transition Metal-Doped (Co, Ni, Fe, and Mn) ZnO Nanoparticles. *Appl. Phys. A* **2018**, *124* (7), 469. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1871-3>.

- (69) Garg, A.; Singh, A.; Sangal, V. K.; Bajpai, P. K.; Garg, N. Synthesis, Characterization and Anticancer Activities of Metal Ions Fe and Cu Doped and Co-Doped TiO<sub>2</sub>. *New J. Chem.* **2017**, *41* (18), 9931–9937. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02098H>.
- (70) Ebrahimi, R.; Hossienzadeh, K.; Maleki, A.; Ghanbari, R.; Rezaee, R.; Safari, M.; Shahmoradi, B.; Daraei, H.; Jafari, A.; Yetilmezsoy, K.; Puttaiah, S. H. Effects of Doping Zinc Oxide Nanoparticles with Transition Metals (Ag, Cu, Mn) on Photocatalytic Degradation of Direct Blue 15 Dye under UV and Visible Light Irradiation. *J Environ Health Sci Engineer* **2019**, *17* (1), 479–492. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00366-x>.
- (71) Jay Chithra, M.; Sathya, M.; Pushpanathan, K. Effect of PH on Crystal Size and Photoluminescence Property of ZnO Nanoparticles Prepared by Chemical Precipitation Method. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* **2015**, *28* (3), 394–404. <https://doi.org/10.1007/s40195-015-0218-8>.
- (72) da Silva-Neto, M. L.; de Oliveira, M. C. A.; Dominguez, C. T.; Lins, R. E. M.; Rakov, N.; de Araújo, C. B.; Menezes, L. de S.; de Oliveira, H. P.; Gomes, A. S. L. UV Random Laser Emission from Flexible ZnO-Ag-Enriched Electrospun Cellulose Acetate Fiber Matrix. *Sci Rep* **2019**, *9* (1), 11765. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48056-w>.
- (73) Birajdar, S. D.; Alange, R. C.; More, S. D.; Murumkar, V. D.; Jadhav, K. M. Sol-Gel Auto Combustion Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Mn Doped ZnO Nanoparticles. *Procedia Manufacturing* **2018**, *20*, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.02.025>.
- (74) Xu, B.; Long, J.; Xu, G.; Yang, J.; Liang, Y.; Hu, J. Facile Fabrication of Superhydrophobic and Superoleophilic Glass-Fiber Fabric for Water-in-Oil Emulsion Separation. *Textile Research Journal* **2019**, *89* (13), 2674–2681. <https://doi.org/10.1177/0040517518801189>.
- (75) Mhatre, A. M.; Chappa, S.; Ojha, S.; Pandey, A. K. Functionalized Glass Fiber Membrane for Extraction of Iodine Species. *Separation Science and Technology* **2019**, *54* (9), 1469–1477. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1520729>.
- (76) Murgolo, S.; Moreira, I.; Piccirillo, C.; Castro, P.; Ventrella, G.; Coccozza, C.; Mascolo, G. Photocatalytic Degradation of Diclofenac by Hydroxyapatite–TiO<sub>2</sub> Composite Material: Identification of Transformation Products and Assessment of Toxicity. *Materials* **2018**, *11* (9), 1779. <https://doi.org/10.3390/ma11091779>.
- (77) Cao, J.; Nie, W.; Huang, L.; Ding, Y.; Lv, K.; Tang, H. Photocatalytic Activation of Sulfite by Nitrogen Vacancy Modified Graphitic Carbon Nitride for Efficient Degradation of Carbamazepine. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *241*, 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.007>.
- (78) Martínez, C.; Canle L., M.; Fernández, M. I.; Santaballa, J. A.; Faria, J. Kinetics and Mechanism of Aqueous Degradation of Carbamazepine by Heterogeneous Photocatalysis Using Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, ZnO and Multi-Walled Carbon Nanotubes–Anatase Composites. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *102* (3–4), 563–571. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.039>.
- (79) Yang, L. Accelerated Photocatalytic Oxidation of Carbamazepine by a Novel 3D Hierarchical Protonated G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr Heterojunction\_ Performance and Mechanism. *Applied Surface Science* **2019**, *13*.

- (80) Wang, S.; Li, J.; Liu, W. Effect of F, V and Mn Co-Doping on the Catalytic Performance of TiO<sub>2</sub>-Pillared Bentonite in the Photocatalytic Denitration. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2020**, *48* (9), 1131–1139. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(20\)30076-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(20)30076-1).
- (81) Chauhan, R.; Kumar, A.; Chaudhary, R. P. Structural and Photocatalytic Studies of Mn Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, *98*, 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.009>.
- (82) Abdelhameed, R. M.; Abdel-Gawad, H.; Elshahat, M.; Emam, H. E. Cu-BTC@cotton Composite: Design and Removal of Ethion Insecticide from Water. *RSC Adv.* **2016**, *6* (48), 42324–42333. <https://doi.org/10.1039/C6RA04719J>.
- (83) Cheng, X.; Shang, Y.; Cui, Y.; Shi, R.; Zhu, Y.; Yang, P. Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Anatase-TiO<sub>2</sub>(B) Nanobelts Decorated with CdS Nanoparticles. *Solid State Sciences* **2020**, *99*, 106075. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106075>.
- (84) Rathore, N.; Kulshreshtha, A.; Shukla, R. K.; Sharma, D. Optical, Structural and Morphological Properties of Fe Substituted Rutile Phase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter* **2021**, *600*, 412609. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412609>.
- (85) Schmitt-Jansen, M.; Bartels, P.; Adler, N.; Altenburger, R. Phytotoxicity Assessment of Diclofenac and Its Phototransformation Products. *Anal Bioanal Chem* **2007**, *387* (4), 1389–1396. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0825-3>.
- (86) Poirier-Larabie, S.; Segura, P. A.; Gagnon, C. Degradation of the Pharmaceuticals Diclofenac and Sulfamethoxazole and Their Transformation Products under Controlled Environmental Conditions. *Science of The Total Environment* **2016**, *557–558*, 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.057>.
- (87) Roscher, J.; Vogel, M.; Karst, U. Identification of Ultraviolet Transformation Products of Diclofenac by Means of Liquid Chromatography and Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1457*, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.027>.



## Anexo

### Anexo A:

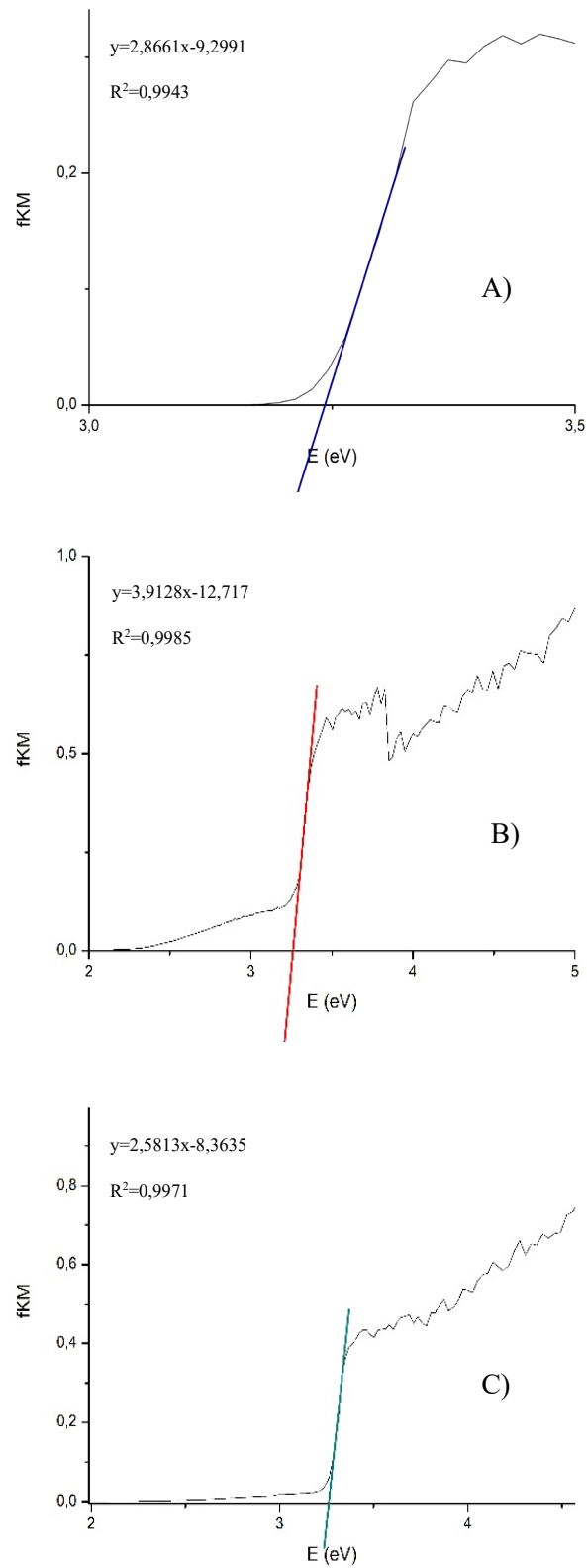


Figura A1- Representação da secção linear das curvas de Tauc para as amostras: A)  $ZnO$ , B)  $Mn(1\%)ZnO$  e C)  $Mn(3\%)ZnO$ .

Recorrendo as curvas de Tauc, obteve-se uma equação linear, em seguida, apresenta-se um exemplo de cálculo do valor de energia de hiato ótico para o ZnO, recorrendo à Equação 2.4:

$$y = 2,8661x - 9,2991$$

Quando = 0,

$$0 = 2,8661Eg - 9,2991 \leftrightarrow Eg = \frac{9,2991}{2,8661} \leftrightarrow Eg = 3,24 \text{ eV}$$

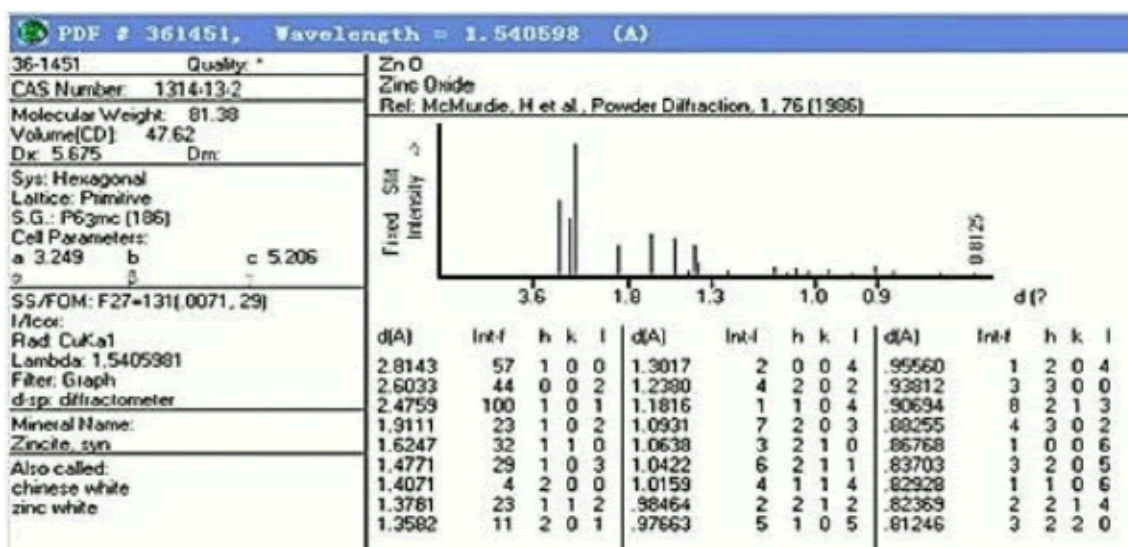


Figura A2- Ficha JCPDS No 36-1451 da fase wurtzita hexagonal do óxido de zinco.

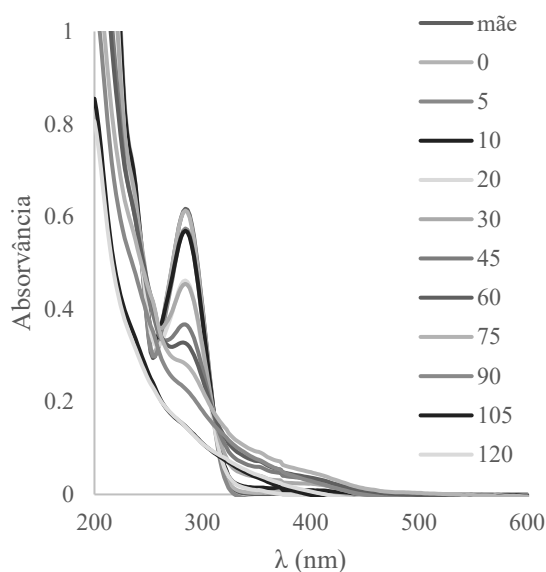


Figura A3- Espectros absorvância para a fotólise de CMZ sob radiação UV-vis.

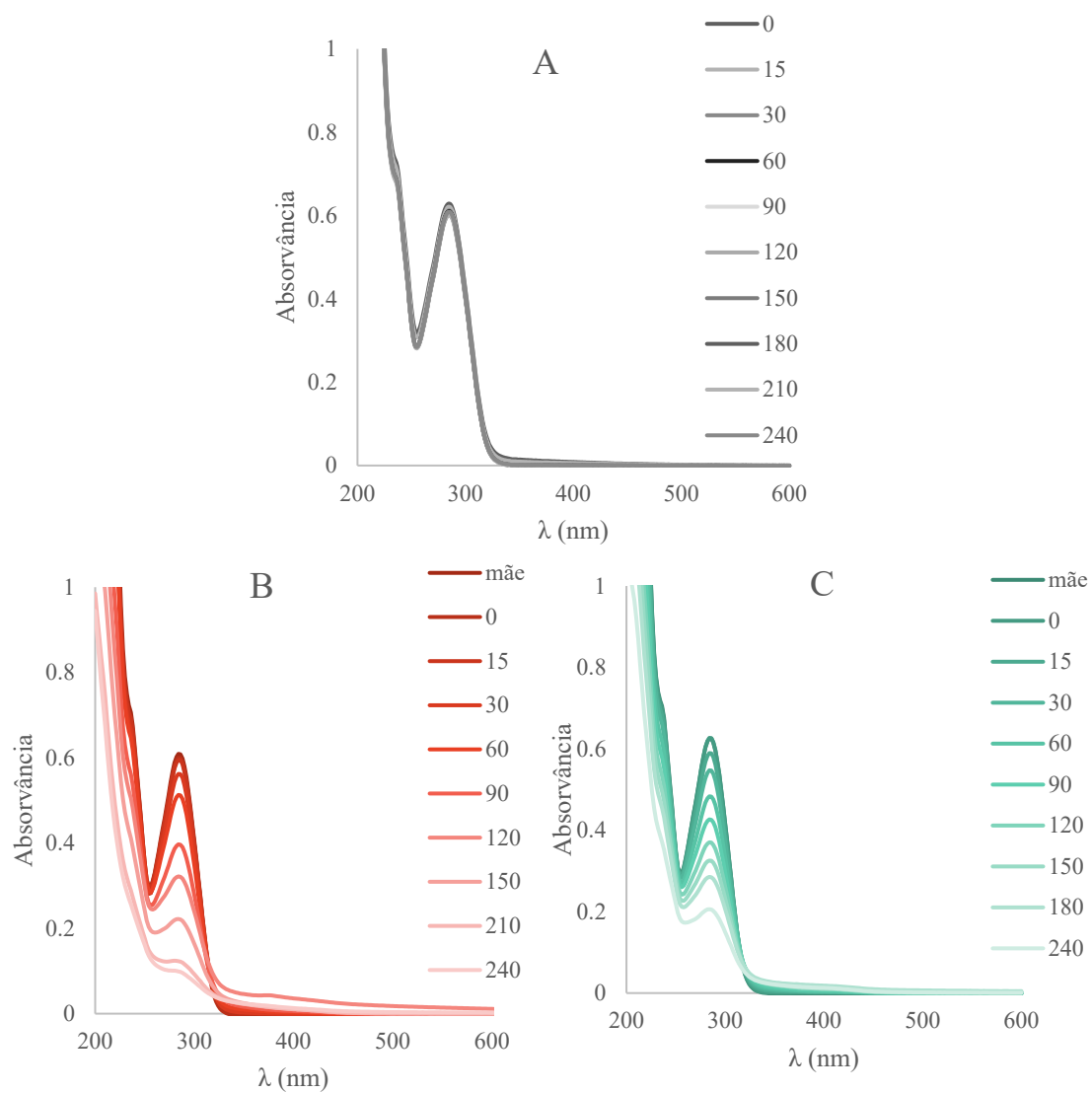


Figura A4- Espectros absorvância para a degradação da CMZ sob radiação visível. A) Fotólise, B) Mn(1%)ZnO C) Mn(3%)ZnO.

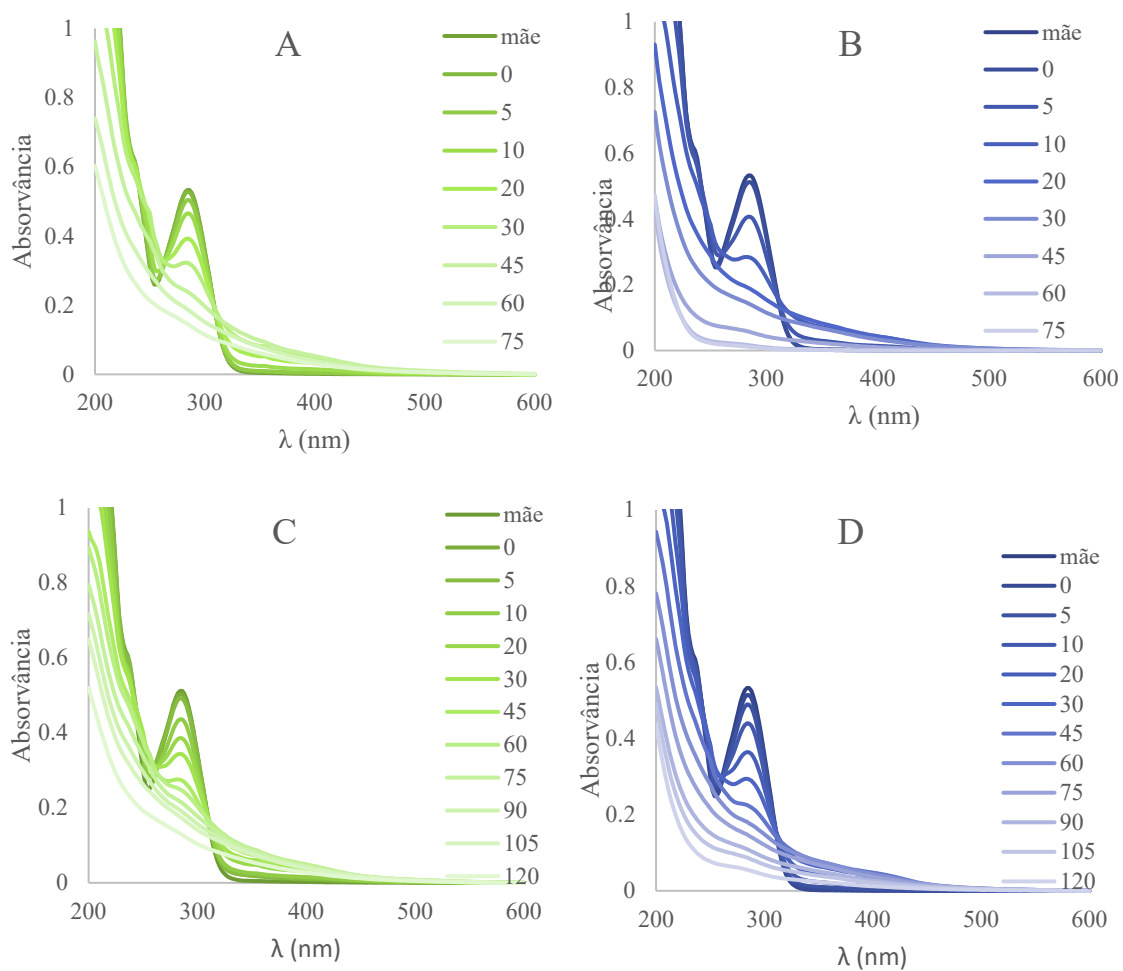


Figura A5- Espectros de absorvância para a degradação da CMZ sob radiação UV-vis. A) CF, B) CF/ZnO, C) GF e D) GF/ZnO.

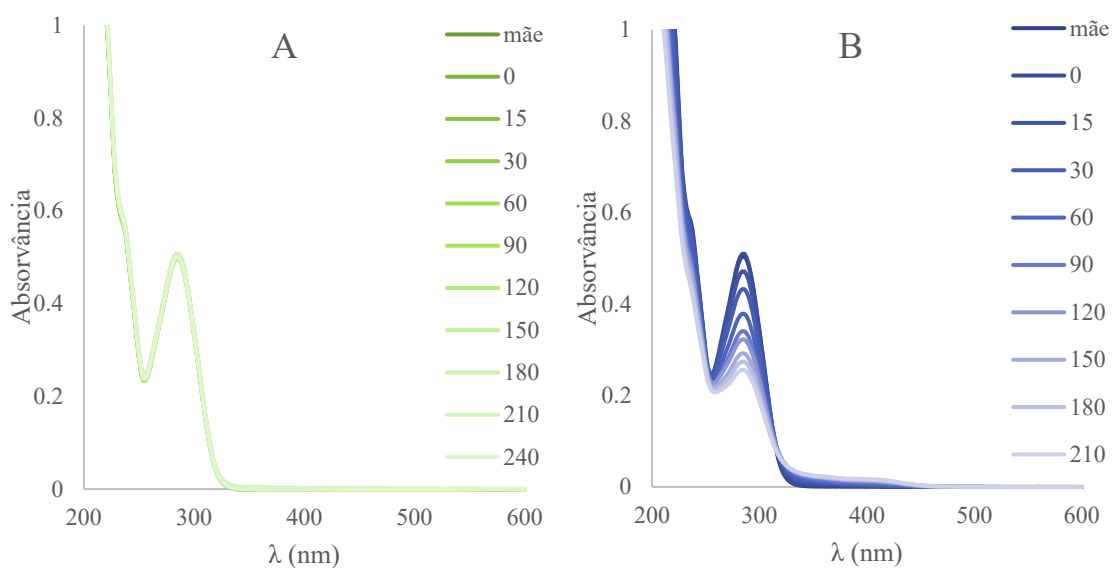


Figura A6- Espectros de absorvância para a degradação da CMZ sob radiação visível. A) CF, B) CF/ZnO.

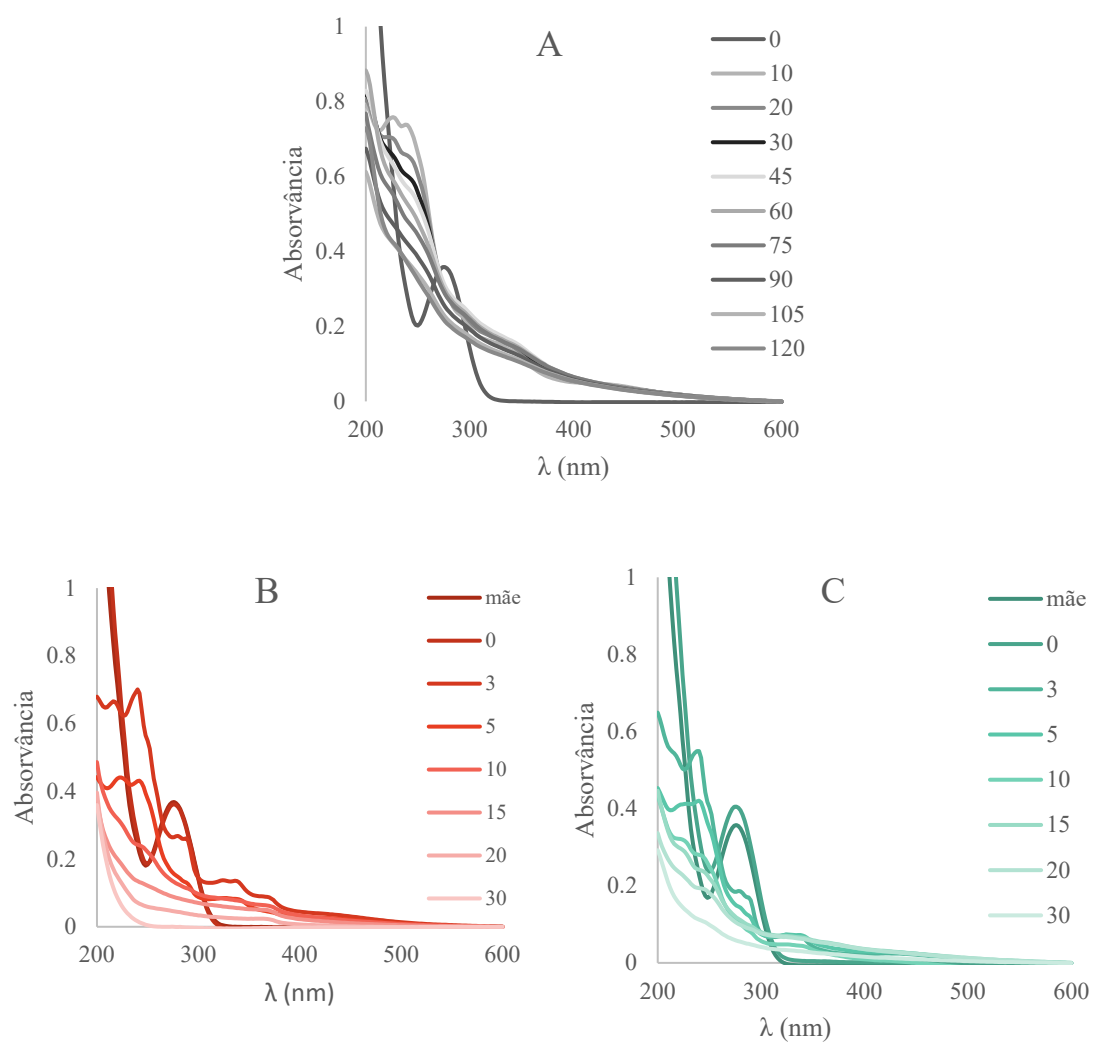


Figura A7- Espectros de absorvância para a degradação do DCF sob radiação UV-vis. A) Fotólise, B)  $Mn(1\%)ZnO$  e C)  $Mn(3\%)ZnO$ .

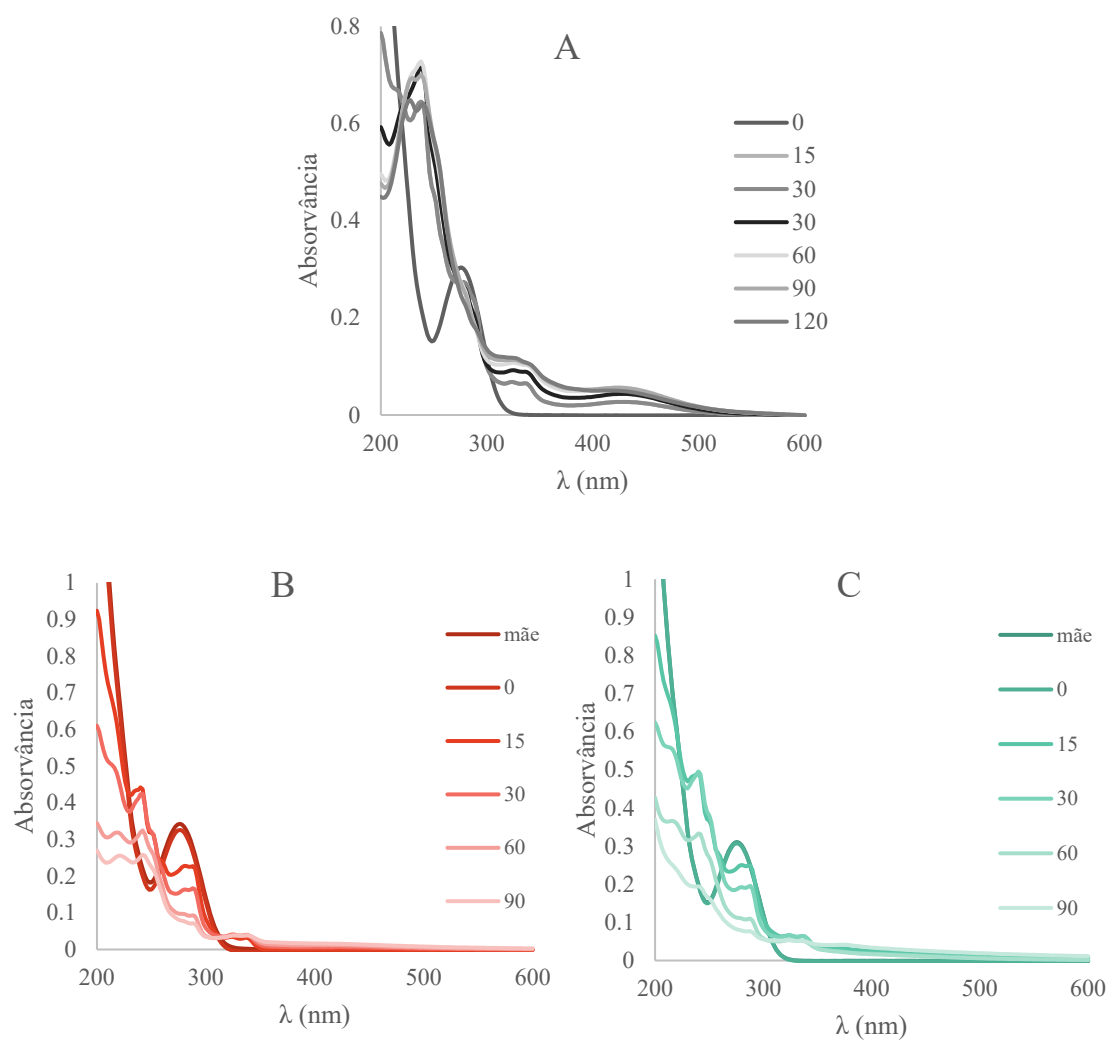


Figura A8- Espectros de absorvância para a degradação do DCF sob radiação visível. A) Fotólise, B) Mn(1%)ZnO e C) Mn(3%)ZnO

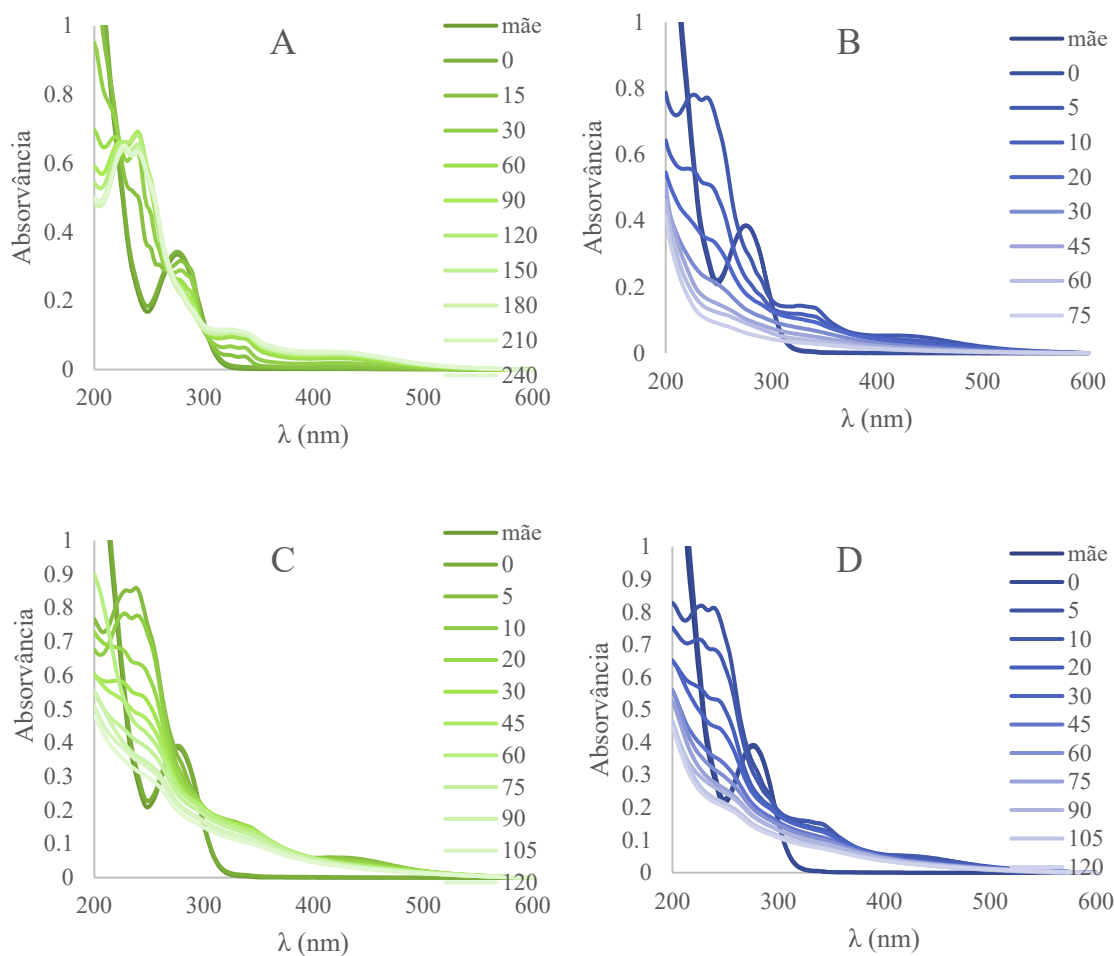


Figura A9- Espectros de absorvância para a degradação do DCF sob radiação UV-vis. A)CF, B) CF/ZnO, C)GF e D)GF/ZnO.

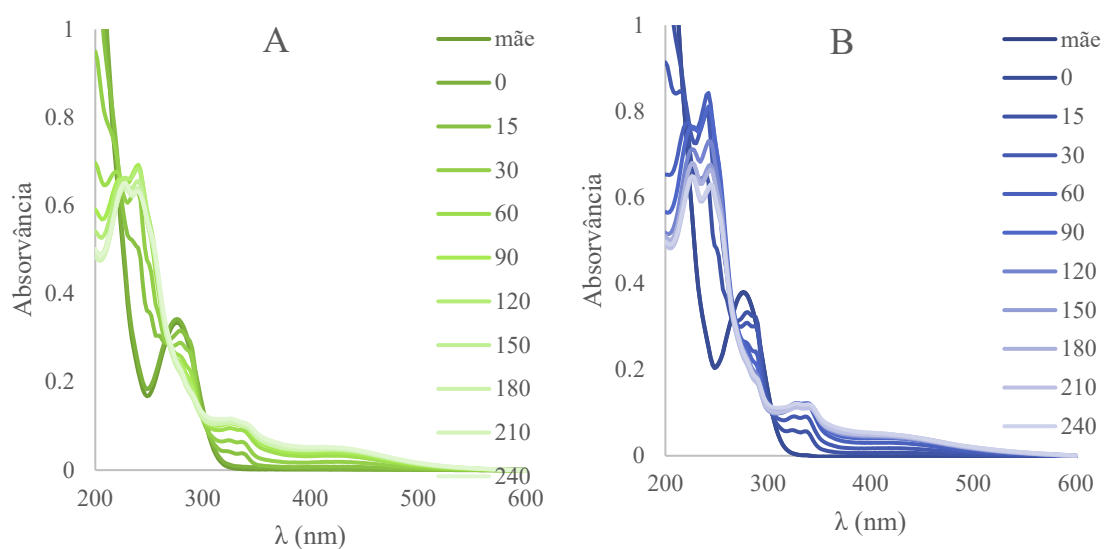
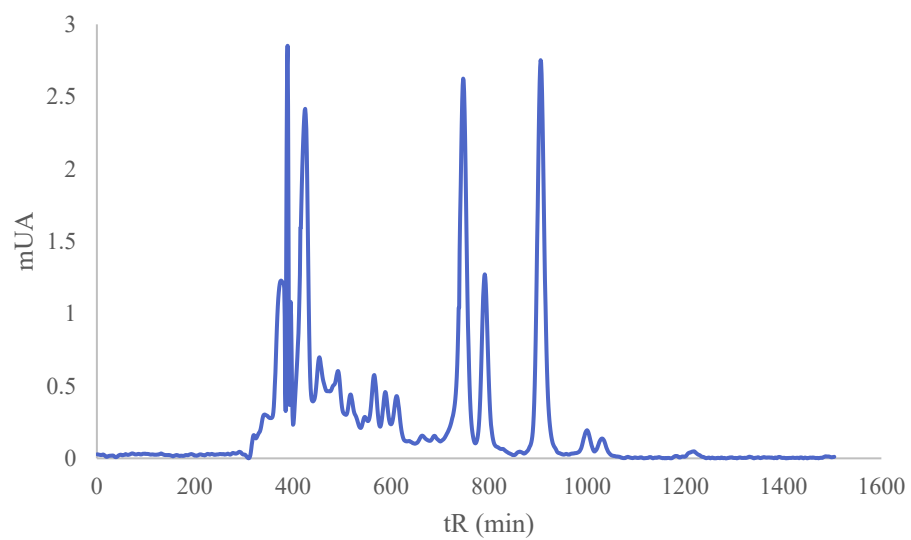


Figura A10. Curvas de absorvância para a degradação do DCF sob radiação visível. A)CF, B) CF/ZnO.



*Figura A11- Cromatograma de HPLC da CMZ ( $t_R = 10$  min) e subprodutos após irradiação com radiação UV-vis, usando o ZnO como catalisador.*



Anexo B:

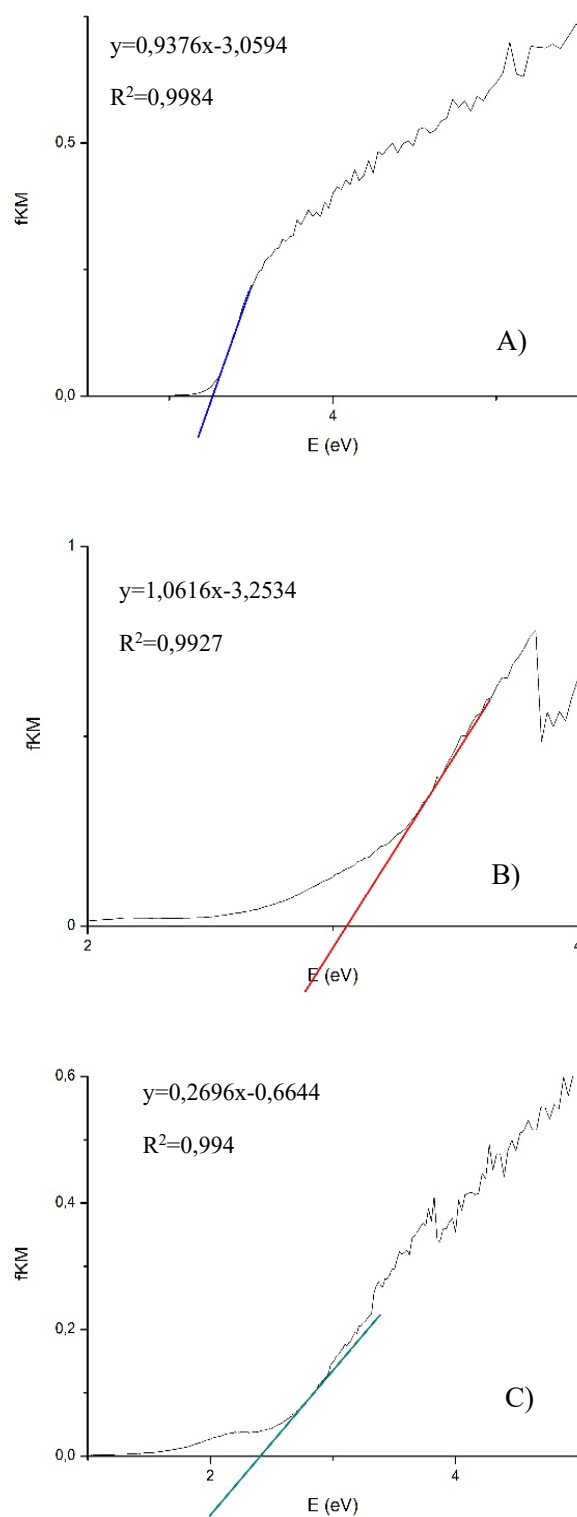


Figura B1- Representação da secção linear das curvas de Tauc para as amostras: A)  $TiO_2$ , B)  $Mn(1\%)TiO_2$  e C)  $Mn(3\%)TiO_2$ .

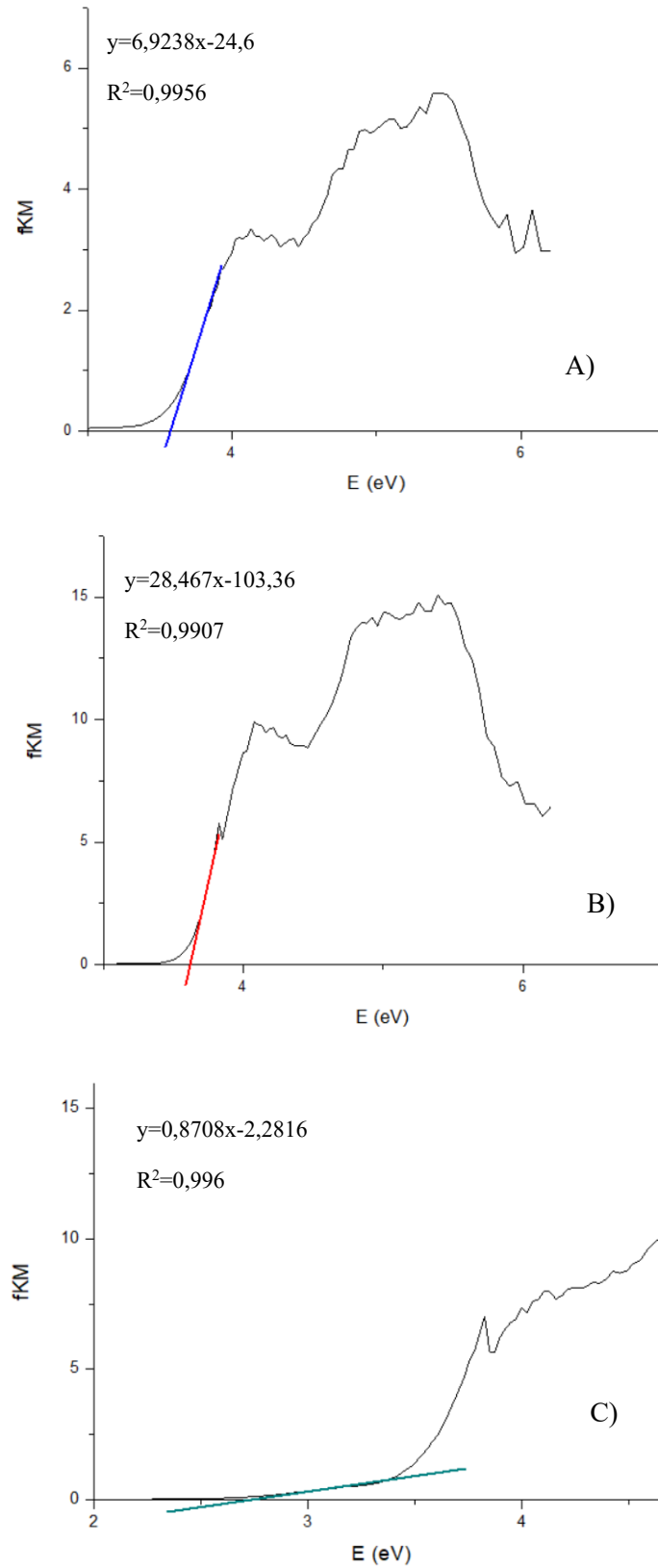


Figura B2- Representação da secção linear das curvas de Tauc para o algodão modificado: A)  $Cot/TiO_2$ , B)  $Cot/Mn(1\%) TiO_2$  e C)  $Cot/Mn(3\%) TiO_2$ .

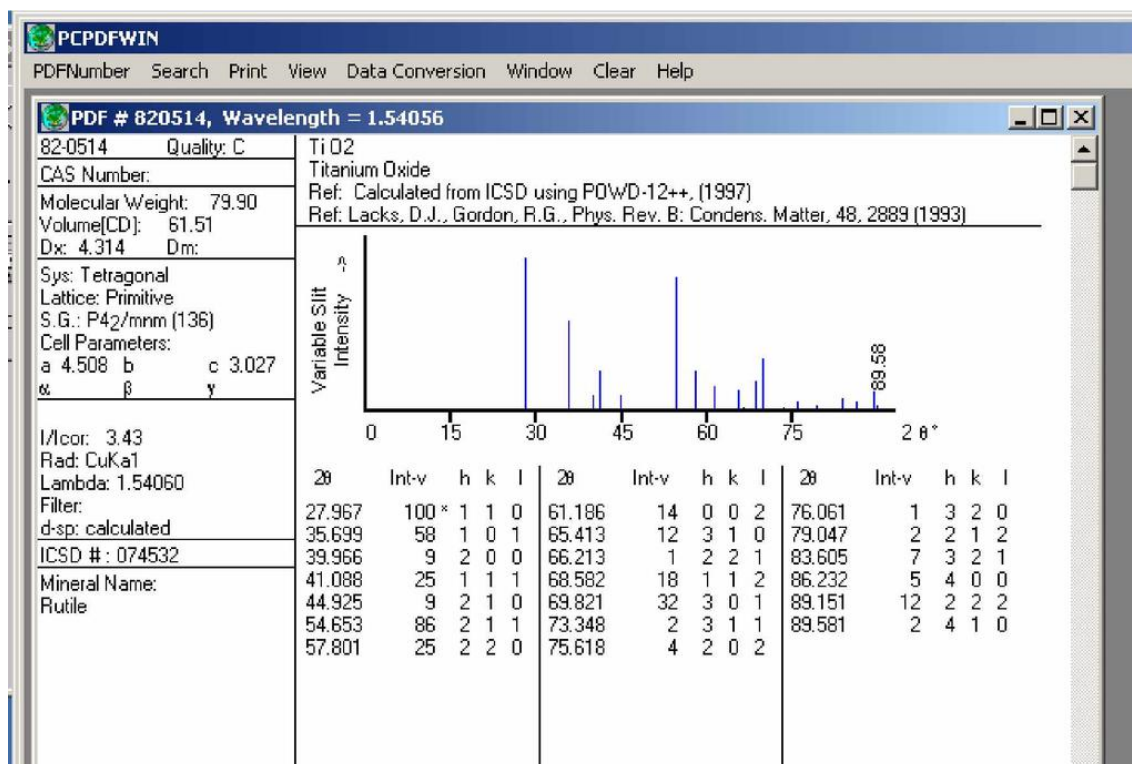


Figura B3- Ficha ICDD PDF4: 21–1272 da fase anatase tetragonal para o dióxido de titânio.

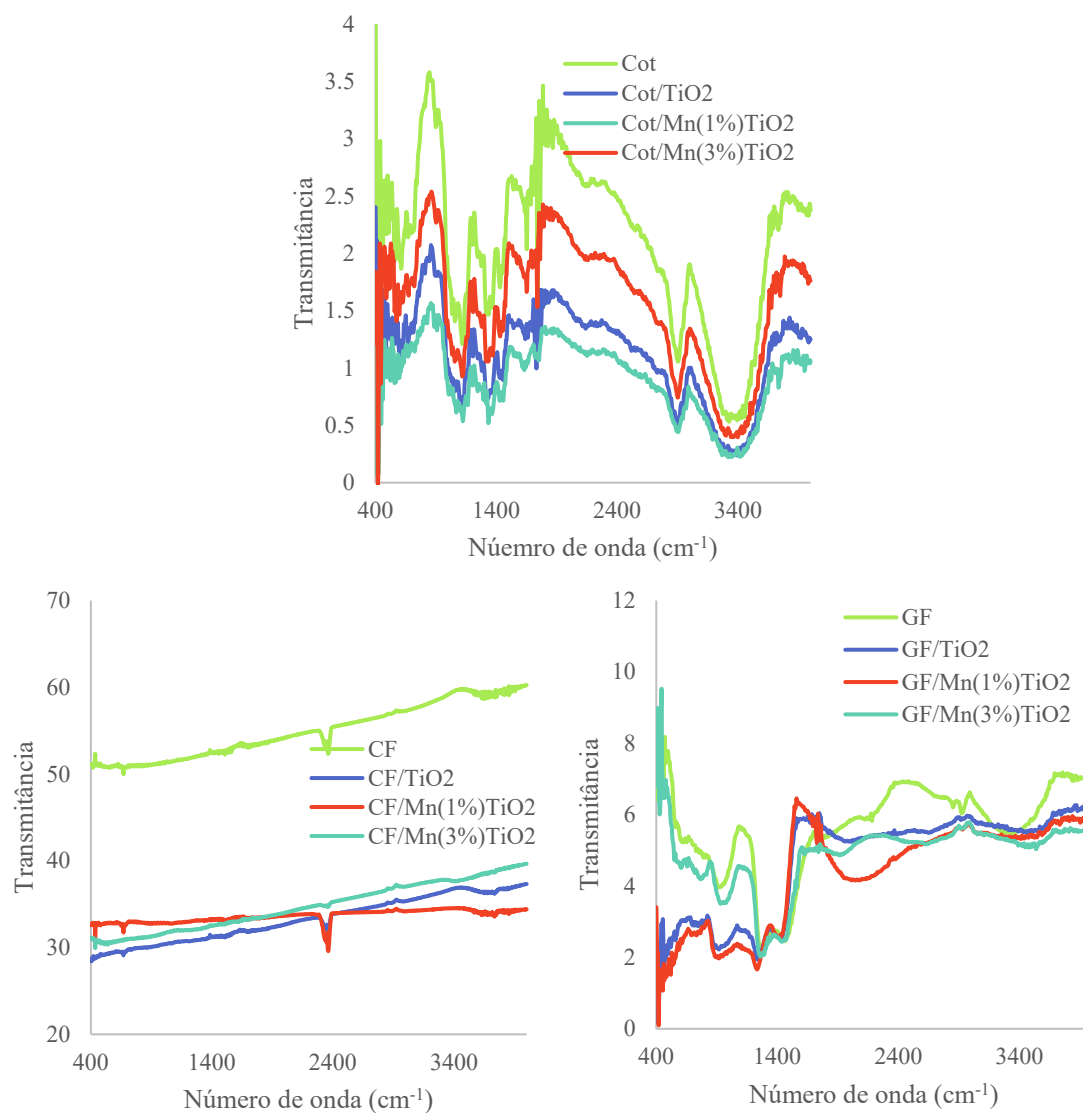


Figura B4- Espectros de FTIR para as fibras modificadas com dióxido de titânio não dopado e dopado com 1% e 3% de manganês.

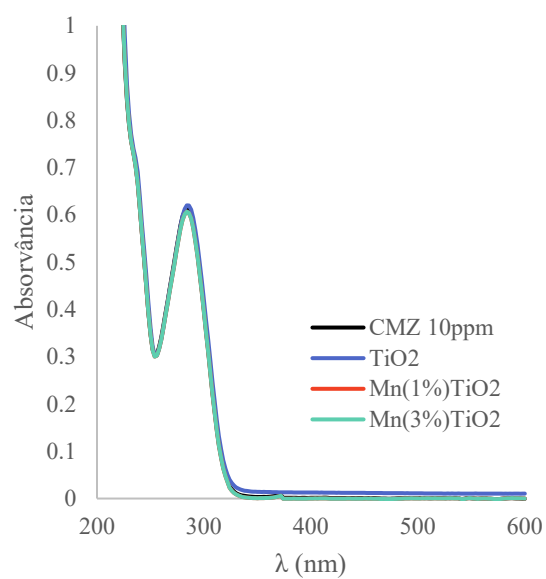


Figura B5- Espectros de absorvância para a solução de CMZ (10 ppm) antes e após adsorção.

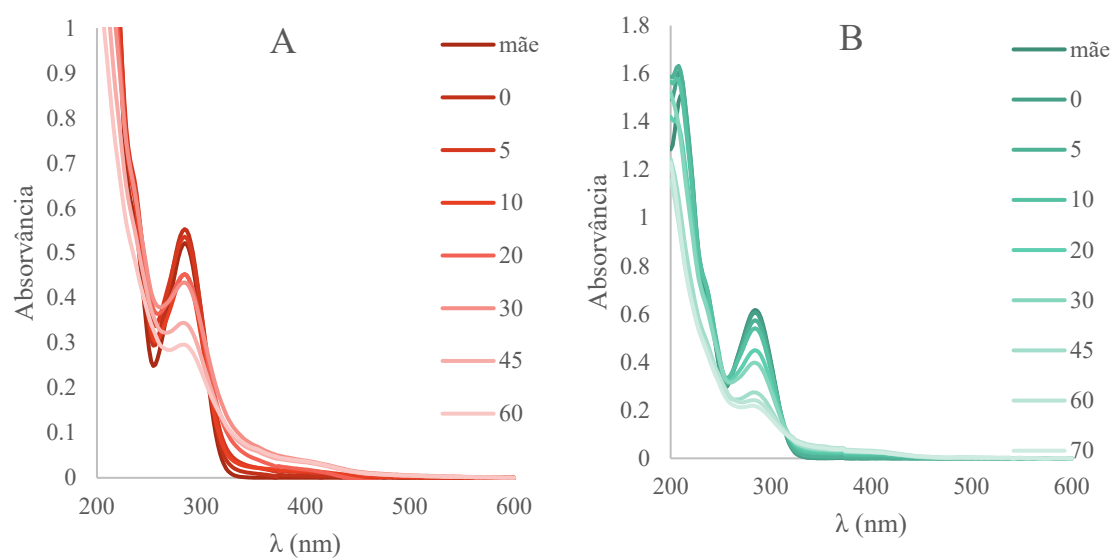


Figura B6- Curvas de absorvância para a degradação da CMZ sob radiação UV. A)  $Mn(1\%)TiO_2$  e B)  $Mn(3\%)TiO_2$ .

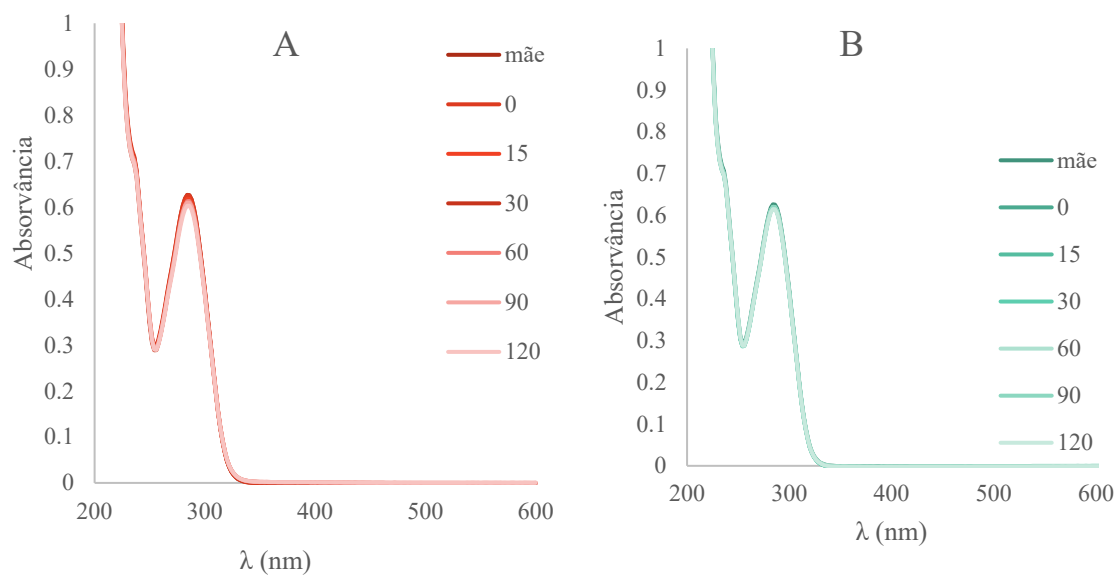


Figura B7. Curvas de absorvância para a degradação da CMZ sob radiação visível. A)  $Mn(1\%)TiO_2$  e B)  $Mn(3\%)TiO_2$ .

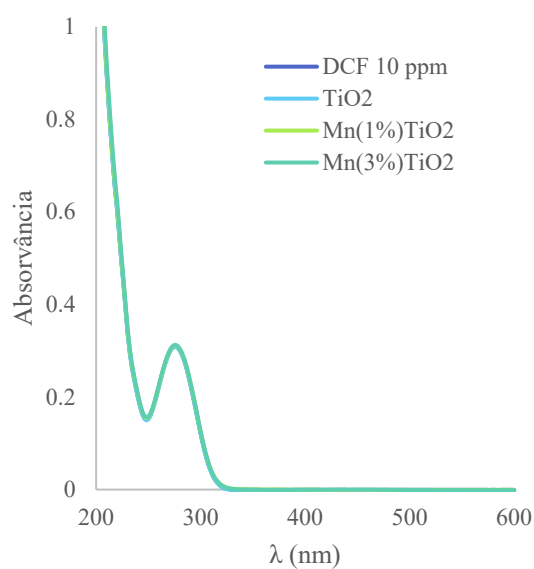


Figura B8- Espectros de absorvância para a solução de DCF (10 ppm) antes e após adsorção.

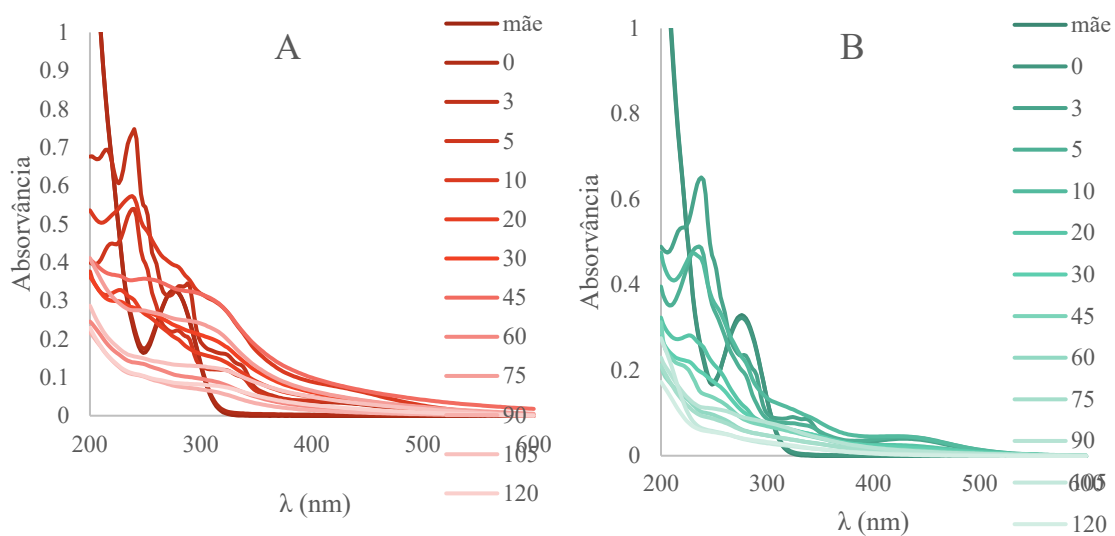


Figura B9- Curvas de absorvância para a degradação do DCF sob radiação UV. A) Mn(1%)TiO<sub>2</sub> e B) Mn(3%)TiO<sub>2</sub>.

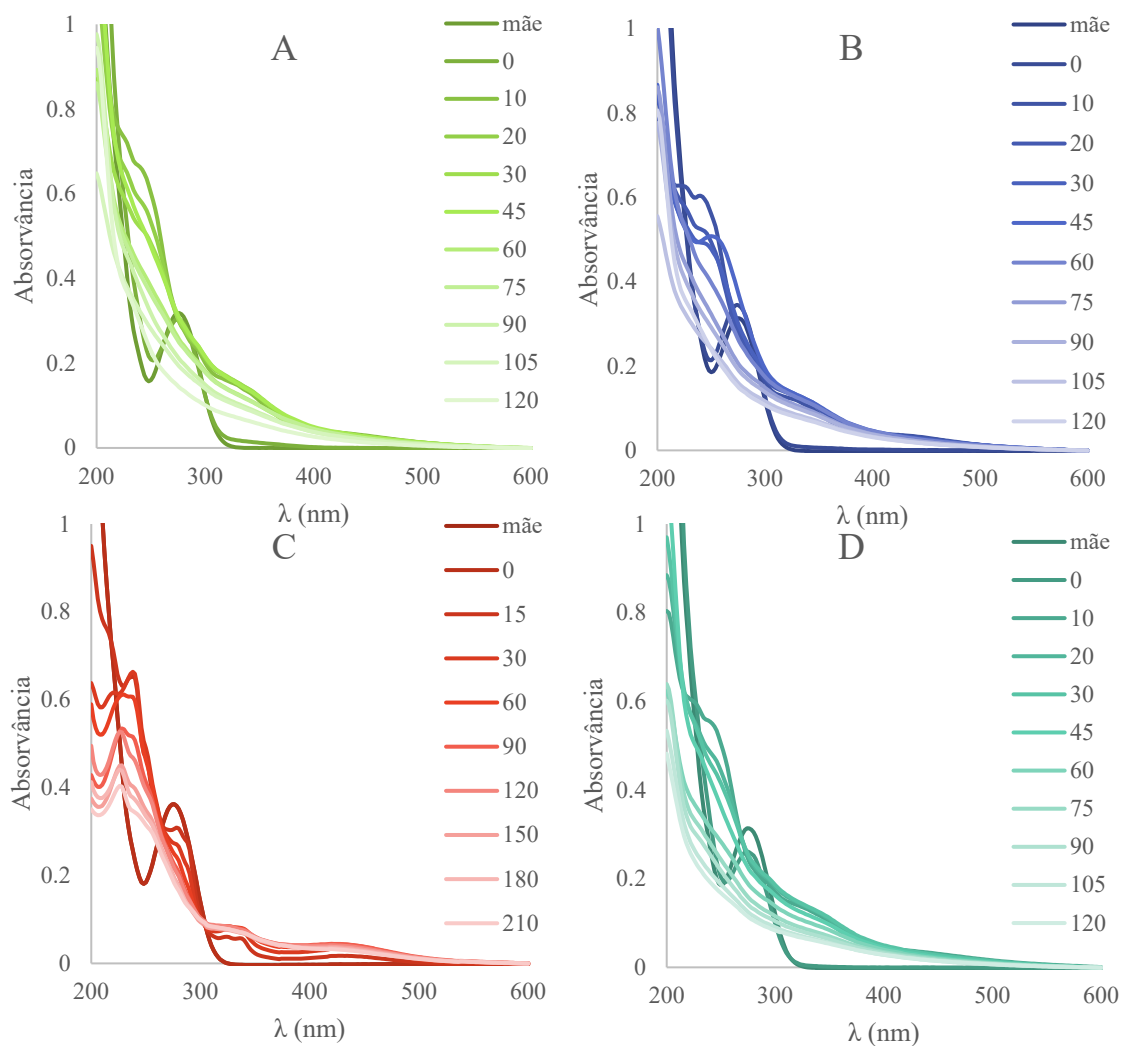


Figura B10- Curvas de absorvância para a degradação do DCF sob radiação UV. A) Cot, B)Cot/TiO<sub>2</sub>, C) Cot/Mn(1%)TiO<sub>2</sub> e D) Cot/Mn(1%)TiO<sub>2</sub>.

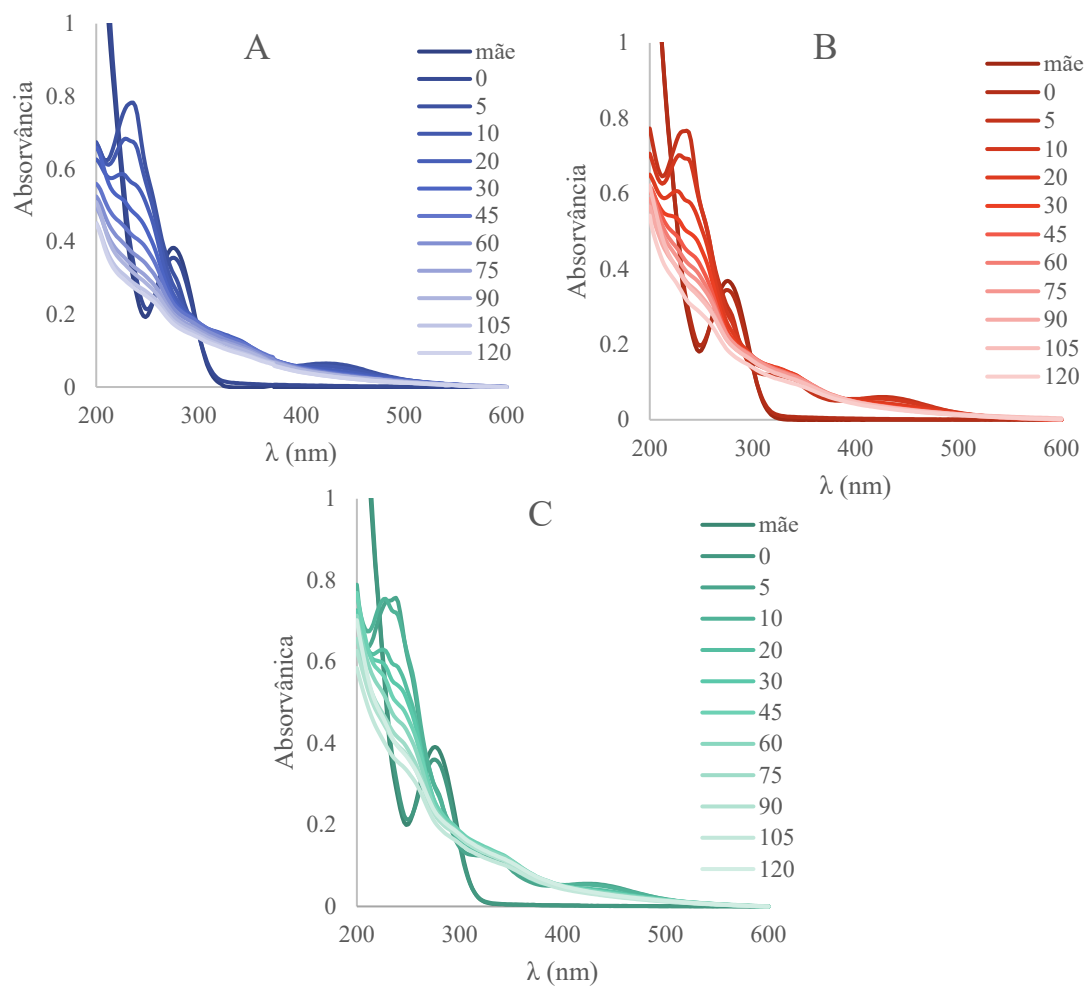


Figura B11- Curvas de absorvância para a degradação do DCF sob radiação UV. A) CF/TiO<sub>2</sub>, B) CF/Mn(1%)TiO<sub>2</sub> e C) CF/Mn(3%)TiO<sub>2</sub>.

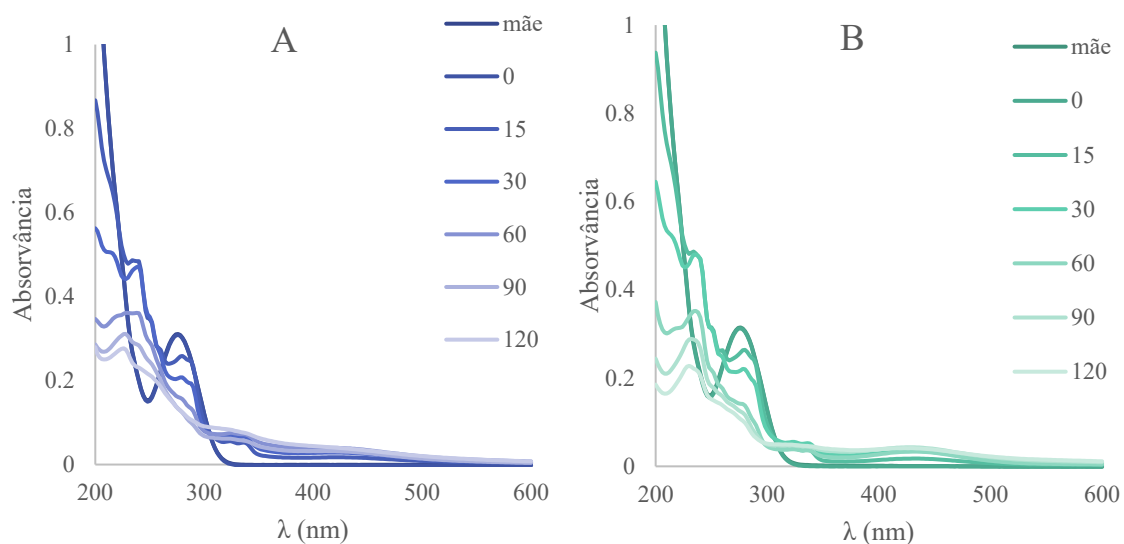


Figura B12- Curvas de absorvância para a degradação do DCF sob radiação visível. A) TiO<sub>2</sub> e B) Mn(3%)TiO<sub>2</sub>.



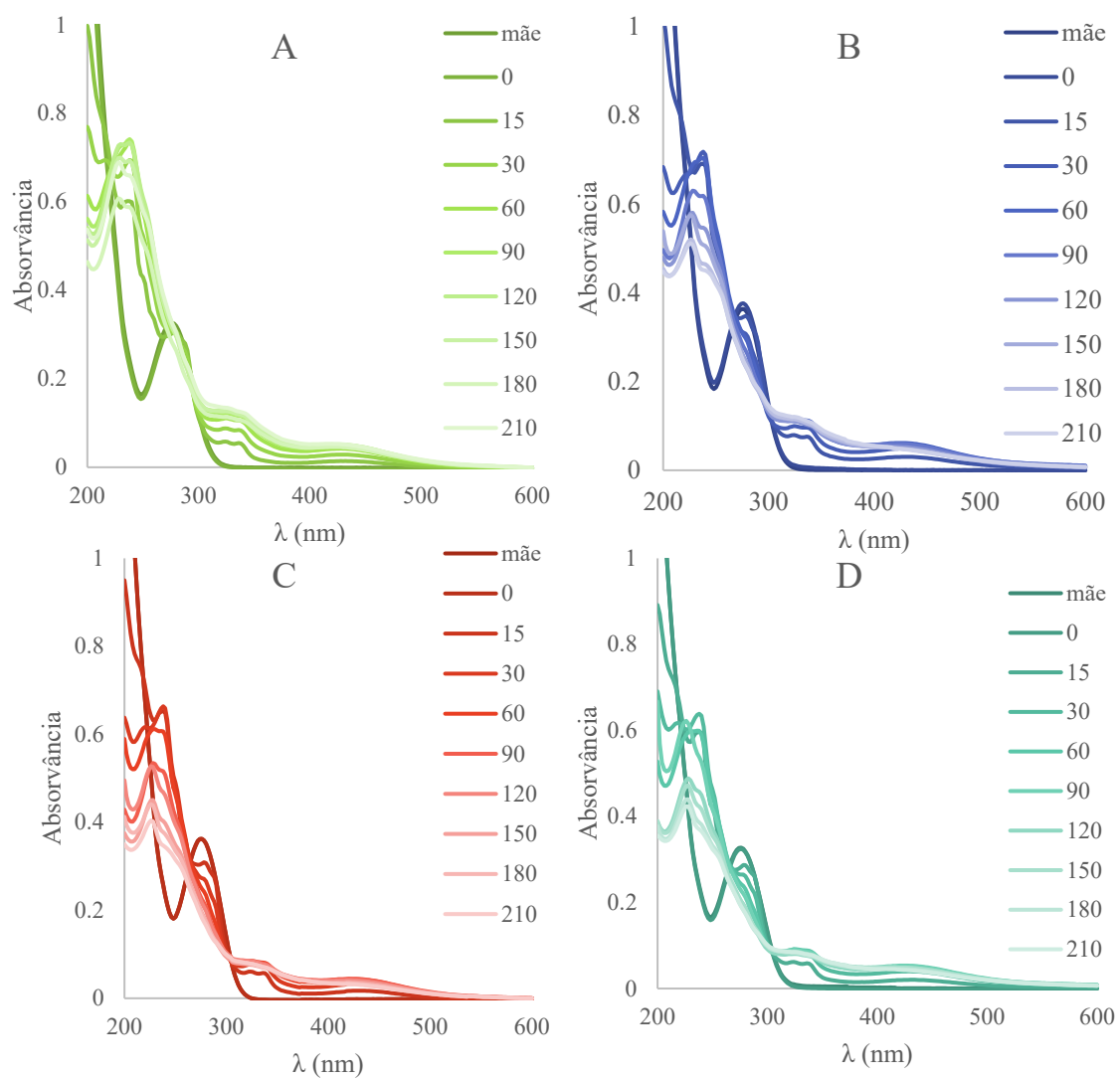


Figura B13. Curvas de absorvância para a degradação do DCF sob radiação visível. A)Cot, B) Cot/TiO<sub>2</sub>, C)Cot/Mn(1%)TiO<sub>2</sub> e D)Cot/Mn(3%) TiO<sub>2</sub>.

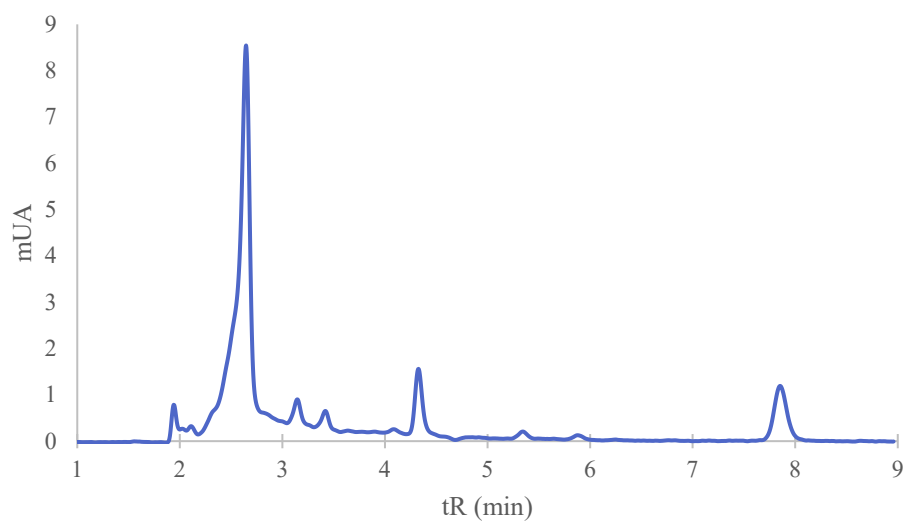


Figura B14. Cromatograma de HPLC do DCF( $t_R = 3$  min) e subprodutos após irradiação com radiação UV-vis, usando o Cot/TiO<sub>2</sub> como catalisador.

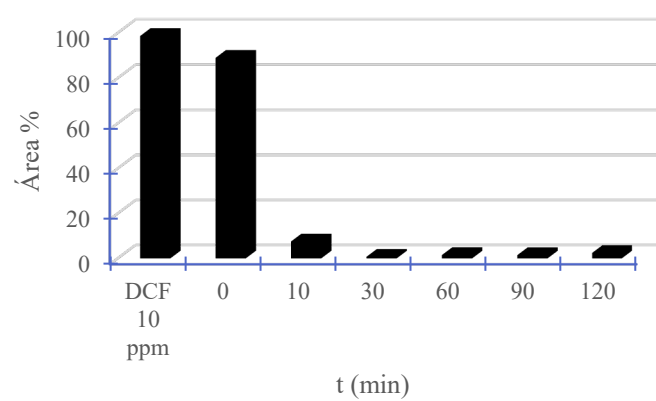
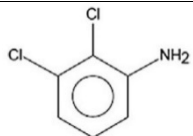
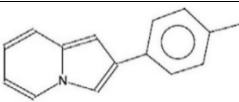
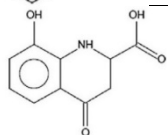
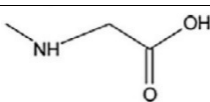
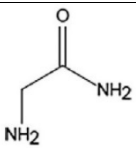
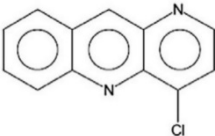
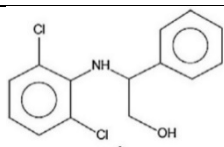
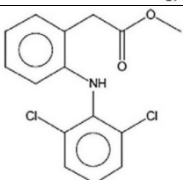
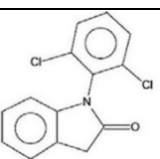


Figura B15. Quantificação de DCF, sob radiação UV-Vis, na ausência de catalisador.

Tabela B1- Identificação de possíveis subprodutos da degradação do DCF, sob radiação UV-vis.

Estrutura	Fórmula	Estrutura	Fórmula
	$C_6H_6NCl_2$		$C_{15}H_{13}N$
	$C_{10}H_9NO_4$		$C_3H_7NO_2$
	$C_2H_6N_2O$		$C_{12}H_7ClN_2$
	$C_{14}H_{13}Cl_2NO$		$C_{15}H_{13}Cl_2NO_2$
	$C_{14}H_9Cl_2NO$		